This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

**Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

**About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

**A propos de ce livre**

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

**Consignes d'utilisation**

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

**À propos du service Google Recherche de Livres**

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

Harvard Medical School

[redacted]

Purchased

# RECUEIL

DES

# TRAVAUX CHIMIQUES

DES

# PAYS-BAS

# RECUEIL

DES

# TRAVAUX CHIMIQUES

DES

# PAYS-BAS

PAR

MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGEWERFF, E. MULDER et A. C. OUDEMANS Jr.

---

TOME VIII

LEIDE
A. W. SIJTHOFF, EDITEUR
1889

LIBRARY OF THE
HARVARD MEDICAL SCHOOL
Purchased
Dagrand Fund
26 February
1922

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

## Etude expérimentale et théorique sur les conditions de l'équilibre entre les combinaisons solides et liquides de l'eau avec des sels, particulièrement avec le chlorure de calcium.

PAR M. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

### INTRODUCTION.

Cette étude[1]) a été entreprise dans le but:

1°. de vérifier pour les systèmes composés d'un sel et de l'eau les conclusions, qu'on pourrait tirer (quant à l'influence de la température sur les concentrations et les tensions des dissolutions saturées) des formules thermodynamiques, déduites par M. VAN DER WAALS; que j'avais trouvées être d'accord avec les résultats de mes recherches sur les hydrates de gaz et les combinaisons analogues[2]);

2°. de rechercher pour un seul sel toutes les combinaisons

1) Les principaux résultats de cette étude ont été communiqués déjà sommairement dans les Actes du premier Congrès Neerlandais pour les sciences physiques et médicales, tenu à Amsterdam en 1877. — Harlem, Erven Bohn, Page 105.

2) Voir mes mémoires ce Rec. V, 335—392.

qu'il peut contracter avec de l'eau, entre le point cryohydratique et le point de fusion du sel anhydre, et d'étudier ensuite les circonstances, qui déterminent la déposition de tel ou tel hydrate ou du sel anhydre de la dissolution;

3°. d'étudier les conditions dans lesquelles deux ou plusieurs hydrates peuvent coexister ou se transformer l'un dans l'autre, soit en présence de vapeur, soit de dissolution, soit de ces deux phases ensemble; afin d'obtenir

4°. un aperçu complet de l'équilibre qui s'établira, quand on met en présence des quantités différentes du sel et de l'eau à différentes températures et pressions.

Une telle étude était nécessaire. L'immense travail, consacré aux combinaisons entre les sels et l'eau dans les états solide et liquide, n'avait pas abouti à des résultats généraux, faute d'un principe conducteur, et à cause des limites trop restreintes pour l'intervalle de température, dans lequel on avait étudié ces combinaisons. Même les recherches les plus récentes, entreprises dans le but de combler ces lacunes, ont failli pour fournir des vues générales sur la conduite des sels envers l'eau et laissent plusieurs questions à résoudre. C'est pourquoi j'entrepris d'étudier un seul sel sous tous les rapports, aussi complètement que possible. Je choisis le chlorure de calcium, parce qu'il était probable que ce sel fournît plusieurs hydrates, et qu'il y en aurait au moins un qu'on pût étudier jusqu'à son point de fusion.

Les expériences que je vais décrire ne fournissent pas toutes les données nécessaires pour la solution numérique de toutes les questions qu'on peut poser; mais elles suffisent pour faire connaître en général les limites de l'existence des différents hydrates, la possibilité de leur coexistence avec d'autres hydrates, leurs transformations soit en d'autres hydrates, soit en solution, jusqu'aux limites où finit chaque combinaison entre le sel et l'eau.

Une discussion des résultats obtenus, au point de vue de la Thermodynamique, va établir une parfaite concordance entre les observations et la théorie, et permettra d'obtenir

une représentation générale de la conduite des sels, en y comprenant quelques cas particuliers, que le chlorure de calcium ne démontre pas, mais qu'on peut observer dans d'autres sels.

Je vais classer mon sujet dans les chapitres suivants:

Chapitre I. Les différents hydrates de $CaCl_2$ et leurs solubilités.

„ II. Remarques générales sur la solubilité des sels, le phénomène de la sursaturation et l'état des sels dans la dissolution saturée.

„ III. Tensions de différents systèmes composés de $CaCl_2$ et de $H_2O$.

„ IV. Revue des conditions d'équilibre des différents systèmes formés de $CaCl_2$ et de $H_2O$. Points quadruples.

„ V. Relations thermodynamiques pour les tensions de vapeur des différents systèmes d'un sel et de l'eau. Application au cas du $CaCl_2$. Revue générale des autres sels.

„ VI. Relations thermodynamiques pour la concentration des dissolutions en équilibre avec sel solide et vapeur d'eau. Application au cas du $CaCl_2$. Revue générale des autres sels.

---

## CHAPITRE I.

### Les différents hydrates du chlorure de calcium et leurs solubilités.

1. Outre le sel anhydre il n'y a que l'hydrate à $6\,H_2O$ qui soit suffisamment connu. Lefèbvre en 1870 [1]) et Hammerl en 1875 [2]) découvrirent un hydrate à $4\,H_2O$, auquel fut

1) Compt. Rend. T. 70, 684.

2) Wien. Sitzungsber. II Abth. 72, 667.

accordé peu d'attention, GMELIN's Handbuch ne mentionne que le sel de LEFÈBVRE, MICHAËLIS' (GRAHAM-OTTO) Lehrbuch celui de HAMMERL, FEHLING's Handwörterbuch aucun des deux. Ce n'est que le Dictionnaire de WURTZ (Supplément I, 389) qui mentionne tous les deux et les envisage comme un même hydrate; ce qui n'est guère surprenant, M. LEFÈBVRE seul ayant décrit l'apparence des cristaux, et aucun des auteurs n'ayant déterminé la solubilité. Cependant les deux hydrates sont différents. Je les ai nommés $\alpha$ et $\beta$; le premier, c'est l'hydrate de M. HAMMERL; il est le plus stable.

Sur l'existence d'hydrates à moins de 4 molécules d'eau il y a grande incertitude. M. LESCOEUR [1]) déduit de ses expériences sur les tensions l'existence des hydrates à $4\,H_2O$, $2\,H_2O$ et peut être à $1\,H_2O$; je vais démontrer dans le chapitre III qu'il a donné une interprétation entièrement fausse à ses observations. M. MÜLLER-ERZBACH [2]) conclut également à l'existence de ces hydrates. Leurs expériences ne font pas connaître les circonstances dans lesquelles ces hydrates pourraient être isolés.

M. DITTE [3]) a obtenu des cristaux de $CaCl_2 . 2\,H_2O$ par l'addition d'une certaine quantité de HCl à la dissolution de $CaCl_2 . 6\,H_2O$. D'après MITSCHERLICH (GMELIN's Handbuch) ce même hydrate résulterait en chauffant une solution jusqu'à 200°; tandis que M.M. LEGRAND et GERLACH [4]) obtiennent une masse de cette composition déjà à $\pm$ 175°, et M. WEBER [5]) ne trouve que 0.1 à 0.25 % d'eau dans la masse solide qui résulte après dessiccation à 200°.

Les expériences suivantes feront connaître les conditions de l'existence des hydrates:

$CaCl_2.6H_2O$, $CaCl_2.4H_2O\alpha$, $CaCl_2.4H_2O\beta$, $CaCl_2.2H_2O$, $CaCl_2.H_2O$.

---

1) Compt. Rend. 92, 1158.
2) Wiedem. Annal. 27, 624.
3) Compt. Rend. 92, 242.
4) Zeits. Anal. Chem. 1887, 445.
5) Berl. Ber. 1882, 2316.

2. Hydrate à $6 H_2O$. C'est l'hydrate le mieux connu. On l'obtient toujours en refroidissant au-dessous de 30° une dissolution contenant tout au plus 102.7 p. de $CaCl_2$ sur 100 p. d'eau. C'est le dernier hydrate qu'on rencontre, même en prolongeant l'abaissement de la température jusqu'au point cryohydratique, déterminé pour ce sel par M. HAMMERL [1]). Les dissolutions peuvent cependant rester en surfusion de dix et plus degrés.

Les données sur la solubilité de ce cel présentent de grands écarts. Les valeurs de M. MULDER [2]) paraissent trop faibles pour les températures au-dessous de 20°. Les valeurs de M. HAMMERL (l. c.) me paraissent mériter plus de confiance. Sa valeur pour 0° s'accorde en outre avec la détermination fort exacte de M. ENGEL [3]). J'exprimerai dans la table suivante, comme partout dans ce mémoire, par S la quantité de sel anhydre contenu dans la solution sur 100 parties d'eau.

Solubilité de $CaCl_2 . 6 H_2O$.

| t | S MULDER | S HAMMERL | S ENGEL | t | S MULDER | S HAMMERL |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 49.6 | 59.39 | 60.3 | 14° | 64.5 | — |
| 5° | — | 64.83 | | 19°.35 | — | 73.91 |
| 7° | 58.0 | — | | 21°.89 | — | 79.77 |
| 7°.88 | — | 66.20 | | 26° | 82.5 | — |
| 13°.86 | — | 69.49 | | | | |

On ne peut parvenir à une exactitude plus grande que de 0.2 à 0.3 % à cause de la consistence sirupeuse des dissolutions. Les valeurs de MM. MULDER et HAMMERL sont concordantes dès la température de 20°.

J'ai fait une série de déterminations qui s'étend de 20°

1) Wien. Sitzungsber. 78, 59, 1878.

2) Bijdrage tot de kennis van het scheikundig gebonden water.

3) Ann. Chim. Phys. [5], 13, 382.

jusqu'au point de fusion. MULDER donne pour ce point 33°; mais il déduit cette température de la courbe de solubilité, dont je vais démontrer que la partie au-dessus de 30° est fort inexacte. HAMMERL a obtenu par observation directe 29°.53.

Comme j'avais besoin de connaître aussi exactement que possible cette température et la solubilité en ses approches, j'ai purifié une grande quantité du sel à 6 $H_2O$ par récristallisation. J'ai pris une bonne quantité (soit 1 k⁰) de ces cristaux égouttés, je les ai fondus et j'en ai fait récristalliser environ les trois quarts. Après avoir séparé la partie liquide, j'ai répété la même opération sur le résidu fixe. Le point de fusion s'élève un peu après chaque opération. A la fin on obtient une masse qui fond ou se solidifie en entier à une température de 30°.2.

Avec ces cristaux j'ai fait les déterminations suivantes; en les agitant dans un flacon fermé, plongé dans un bain d'eau à t constante, avec une quantité d'eau telle, qu'après saturation il restait encore une fort grande quantité de sel non-dissous.

Solubilité de $CaCl_2 . 6 H_2O$.

| t | S | t | S |
|---|---|---|---|
| 20°.4 | 75.1 | 28°.9 | 92.05 |
| 25°.05 | 81.67 | 29°.5 | 96.07 |
| 28°.0 | 88.8 | 30°.2 | 102.7 |

Une partie de la dissolution surnageante, enlevée au moyen d'une pipette, fut pesée dans un petit flacon et la quantité de $CaCl_2$ déterminée par titrage avec une solution de $AgAzO_3$.

La courbe BC fig. 1 représente les valeurs de M. HAMMERL et les miennes. Afin de faciliter la comparaison des courbes de solubilité avec celles des tensions, (chapitre III), je fais accroître dans la figure la quantité de sel dans la direction descendante.

La fig. 2 est une réproduction d'une partie de la fig. 1 sur une plus grande échelle. La solubilité croît d'autant plus vite, à mesure qu'on approche du point de fusion 30°.2.

3. Cependant le point de fusion ne termine pas la courbe de solubilité de $CaCl_2 . 6 H_2O$, car il existe des dissolutions saturées, contenant plus de $CaCl_2$ que l'hydrate lui-même.

J'avais présumé l'existence de telles dissolutions [1]) guidé par l'analogie entre les hydrates salins et les hydrates de gaz. Or, pour les derniers j'avais démontré, qu'ils peuvent exister en équilibre parfaitement stable au-dessous du point de fusion avec une dissolution, qui contenait plus de gaz que l'hydrate, aussi bien qu'avec une dissolution contenant plus d'eau. Il me semblait donc fort probable, qu'à des températures au-dessous du point de fusion d'un sel hydraté, l'hydrate pourrait être en équilibre avec des dissolutions contenant plus de sel anhydre, aussi bien qu'avec celles qui contiennent une plus grande quantité d'eau.

De telles dissolutions n'avaient pas encore été observées. Pour la plupart des sels hydratés le point de fusion ne peut pas même être atteint, parce qu'auparavant le sel se dédouble en un sel moins hydraté et une solution plus hydratée. Dans ce cas on ne peut guère espérer, que des dissolutions, contenant plus de sel anhydre que l'hydrate fondu, pussent exister. Pour les hydrates dont le point de fusion peut être atteint sans décomposition, la solubilité n'a pas été déterminée d'ordinaire avec assez de précision dans le voisinage de ce point; et parce qu'on ne s'attendait pas à rencontrer les dissolutions susdites, on n'avait pas l'idée de les rechercher.

L'hydrate $CaCl_2 . 6 H_2O$ m'a permis maintenant de démontrer leur existence. J'ai préparé des solutions contenant une plus grande quantité de $CaCl_2$ que l'hydrate à $6 H_2O$, en chauffant ces cristaux au-dessus de leur point de fusion

---

1) Voir ce Rec. V, 407.

jusqu'à ce qu'une quantité assez grande d'eau fût vaporisée. Si l'on refroidit de telles solutions et que leur concentration n'est pas trop grande, on atteint un peu au-dessous de 30.°2 une température à laquelle un cristal de $CaCl_2 . 6 H_2O$, semé dans le liquide, ne disparaît pas, mais y produit une cristallisation de cet hydrate en quantité d'autant plus grande, qu'on abaisse davantage la température. La concentration du liquide augmente donc à mesure qu'on s'éloigne du point de fusion. J'ai pu déterminer leurs valeurs pour trois températures:

| t | S |
|---|---|
| 29°.8 | 107.5 |
| 29°.55 | 109.6 |
| 29°.2 | 112.8 |

Ces valeurs sont représentées dans les fig. 1 et 2 par la courbe CD. Il y a donc pour l'hydrate à $6 H_2O$ une courbe de solubilité à deux branches, se rencontrant dans son point de fusion; les deux branches y ont une tangente verticale.

La branche nouvelle ne s'étend cependant que sur un intervalle de 1°. Si l'on veut refroidir la dissolution qui contient des cristaux à $6 H_2O$ au-dessous de cette température, on voit apparaître de nouveaux cristaux. C'est la combinaison à $4 H_2O$ que j'ai désignée par $\beta$. Le liquide, qui existe à 29°.2, appartenant à la nouvelle branche, ayant une composition qu'on peut exprimer par la formule $CaCl_2 \approx 5.41 H_2O$, on voit qu'au-dessous de 29°.2 elle se partagera en un mélange des sels à $6 H_2O$ et à $4 H_2O$ $\beta$.

$$10 (CaCl_2 \approx 5.41 H_2O) = 7 (CaCl_2 . 6 H_2O) + 3 (CaCl_2 . 4 H_2O)$$

La branche CD se termine donc nécessairement à 29°.2, et les dissolutions qui y appartiennent ont une concentration, qui ne peut varier qu'entre 102.7 et 112.8 parties de $CaCl_2$ sur 100 parties d'eau.

Même en préparant une telle dissolution l'hydrate à $6 H_2O$ n'y apparaît jamais de soi-même, tout comme dans les dis-

solutions de la branche BC. Mais tandisque ces dernières peuvent être refroidies sans danger jusqu'à ce que la sursaturation cesse (parce qu'il ne peut jamais se former d'autre hydrate), ce n'est plus le cas avec les dissolutions qui contiennent plus de sel que l'hydrate à $6\,H_2O$. Si l'on n'y provoque sa cristallisation, elles ne peuvent être refroidies que de quelques degrés au-dessous de la température qui correspond à la courbe CD, sans que l'hydrate à $4\,H_2O\,\beta$ apparaisse alors.

4. Hydrate à $4\,H_2O\,\beta$. La cristallisation de cet hydrate n'est jamais en retard d'une manière perceptible. On l'obtient donc toujours en refroidissant des dissolutions renfermant un peu moins de $6\,H_2O$ à une température convenable. La courbe de solubilité connue, on peut prédire cette température à un degré près. C'est l'hydrate de M. Lefèbvre. Je le déduis de sa méthode de préparation et de la description des cristaux. M. Lefèbvre obtint son hydrate à $\pm$ 15° d'une dissolution contenant 120 p. de $CaCl_2$, en forme de grandes lames transparentes. Si l'on n'opère pas le refroidissement fort lentement, on les obtient en masse volumineuse, qui renferme une grande quantité de liquide. Les cristaux, pressés entre du papier buvard, contenaient 40.2 % $H_2O$; M. Lefèbvre trouva 40—41 %. L'hydrate $CaCl_2 . 4\,H_2O$ exige 39.37 % (154 de $CaCl_2$ sur 100 d'eau). L'équilibre avec la dissolution s'établit facilement; j'ai fait les déterminations suivantes:

Solubilité de $CaCl_2 . 4\,H_2O\,\beta$.

| t | S | t | S |
|---|---|---|---|
| 18°.4 | 103.3 | 35°.0 | 122.74 |
| 25°.0 | 108.8 | 38°.4 | 127.50 |
| 30°.0 | 114.1 | | |

Les valeurs sont représentées par la courbe EDF fig. 1 et 2. On voit qu'elle passe par le point D de la courbe

CD, circonstance qui explique l'apparition des cristaux à $4\,H_2O\beta$ dans la dissolution saturée de $CaCl_2 . 6\,H_2O$ au-dessous de 29°. La courbe CD ne peut donc être prolongée au-dessous de son point de rencontre avec la courbe FD, parce que l'apparition des cristaux à $4\,H_2O\beta$ n'éprouve point de retard. Au contraire, la courbe FD peut être prolongée facilement au-dessous de 29°.2, parce que les cristaux à $6\,H_2O$ n'apparaissent jamais d'eux mêmes. En semant cependant un cristal à $6\,H_2O$ dans une solution saturée de $CaCl_2 . 4\,H_2O\beta$ au-dessous de 29°.2, le liquide se solidifie en un mélange de $CaCl_2 . 6\,H_2O$ et $CaCl_2 . 4\,H_2O\beta$. Si l'on provoque cette solidification à une température qui ne diffère que peu de celle du point d'intersection de CD et FD, le dégagement de chaleur qui l'accompagne fournit un moyen certain pour déterminer cette température avec une grande exactitude.

En présence de dissolution on ne peut conserver l'hydrate à $4\,H_2O\beta$ au dessus de 38°.4. A cette température on voit disparaître les lamelles au sein du liquide pour être remplacées par d'autres cristaux en paillettes fort petites, dont la composition, suivant l'analyse, correspond à $CaCl_2 . 2\,H_2O$. La dissolution renfermant 127.5 p. de $CaCl_2$, ce qui équivaut à la composition $CaCl_2 \approx 4.83\,H_2O$, il faut qu'une partie seulement des cristaux à $4\,H_2O$ se transforme en l'hydrate nouveau, tandis qu'une autre partie va former une nouvelle quantité de dissolution avec les molécules d'eau qui se sont séparées :

$$34\,(CaCl_2 . 4\,H_2O) = 10\,(CaCl_2 . 2\,H_2O) + 24\,(CaCl_2 \approx 4.83\,H_2O)$$

Conformément à cette équation, on voit la quantité des cristaux diminuer considérablement lors de la transformation à 38°.4 ; tandisque les cristaux secs éprouvent à cette température une fusion partielle.

La courbe ne pouvait également être poursuivie au-dessous de ± 18°. Si l'on veut refroidir une dissolution saturée de l'hydrate à $4\,H_2O\beta$ au-dessous de cette température, l'hydrate éprouve bientôt une autre transformation, c'est à

dire en une combinaison de même composition mais plus stable, que j'ai nommée $CaCl_2 . 4 H_2O\alpha$. Cette transformation peut s'effectuer déjà dès la température de 38° (voyez p. suivante), parce que la solubilité du nouveau corps est à toute température beaucoup moins grande; elle est donc suivie d'un dépôt nouveau de l'hydrate $\alpha$. La transformation spontanée ne se présente guère au-dessus de 20°. Sa probabilité devient de plus en plus grande avec l'abaissement de température, de sorte que je n'ai pu faire une détermination de solubilité à des température inférieures à 18°. Un frottement avec quelque objet aigu provoque toujours la transformation en bien peu de temps et à toute température; un cristal d'hydrate $\alpha$ la provoque immédiatement.

Les cristaux $\beta$ éprouvent encore la même transformation en-dehors de la dissolution. D'ordinaire dans les cristaux secs elle s'établit au cours d'une journée ou bien momentanément par frottement ou contact avec un cristal. On s'en convainct soit par leur perte de transparence; soit en les semant dans une dissolution qui est un peu trop diluée pour pouvoir déposer les cristaux $\beta$; alors les cristaux $\alpha$ se déposeront si la transformation a eu lieu.

L'hydrate $CaCl_2 . 4 H_2O\beta$ est donc aussi difficile à conserver, qu'il est facile à obtenir. Le courbe FDE fait voir qu'on ne manquera jamais de l'obtenir en refroidissant des dissolutions dont la concentration peut varier entre 127.5 et ± 103, à une température située entre 38° et 18°.

5. Hydrate à $4 H_2O\alpha$.

La transformation de l'hydrate $\beta$, à des températures au-dessous de 38°, fournit des cristaux grenus, se déposant bien vite au fond de la dissolution; dc sorte que malgré la solubilité plus petite des cristaux $\alpha$ une bien plus grande quantité du liquide, qui restait auparavant enfermé entre les cristaux $\beta$, devient visible après leur transformation. Les cristaux $\alpha$ semblent appartenir au système rhombique. Pour leur solubilité j'obtins les valeurs suivantes:

Solubilité de $CaCl_2 . 4 H_2O$ $\alpha$.

| t | S | t | S |
|---|---|---|---|
| 22°.0 | 92.67 | 35°.95 | 107.21 |
| 24°.7 | 95.59 | 40°.00 | 115.3 |
| 29°.8 | 100.6 | 45°.00 | 129.9 |

Ces valeurs sont représentées par la courbe GHK.

M. HAMMERL [1]) ayant obtenu son hydrate à $4 H_2O$ en fondant plusieurs fois des cristaux de $CaCl_2 . 6 H_2O$, c'est sans doute la même combinaison qu'il avait obtenue. La dissolution des cristaux $\beta$ devrait contenir à 30° 114 p. de $CaCl_2$, tandis que l'hydrate fondu n'en contient que 102.7. La dissolution des cristaux $\alpha$ au contraire en contient à 30° — d'après la courbe — 101.5. Il se peut donc qu'une petite quantité des cristaux à $4 H_2O$ $\alpha$ se dépose de l'hydrate à $6 H_2O$ fondu.

La courbe KHG coupe la courbe de l'hydrate à $6 H_2O$ dans le point H, situé à 29°.8. A des températures inférieures les dissolutions saturées de l'hydrate à $4 H_2O$ $\alpha$ sont plus concentrées, que celles qui sont saturées de l'hydrate à $6 H_2O$. Si l'on y sème un cristal de ce dernier, il s'en dépose davantage; tandis que les cristaux à $4 H_2O$ $\alpha$ rentrent en dissolution, ou bien ils se transforment en $CaCl_2 . 6 H_2O$ en se combinant à une partie de la dissolution. Il dépendra donc des quantités de ces cristaux et de la dissolution, lequel des deux systèmes résulte: $CaCl_2 . 6 H_2O$ + dissolution, ou $CaCl_2 . 6 H_2O + CaCl_2 . 4 H_2O$ $\alpha$. Ce dernier cas se présente si la composition de la masse entière correspond à moins de 6 mol. $H_2O$.

L'apparition spontanée des cristaux à $6 H_2O$ se fait d'ordinaire au-dessous de 20°, de sorte qu'on ne peut déterminer

---

1) Wien. Sitzungsber. 72, 667.
HAMMERL trouva dans ses cristaux 41.4—39.38 % $H_2O$.

la solubilité du sel à $4\,H_2O\,\alpha$ au-dessous de cette température.

De l'autre côté du point H le cas inverse se présente. Les dissolutions correspondant à la courbe HCD pour l'hydrate à $6\,H_2O$ ont une concentration plus grande que celles de la courbe pour l'hydrate à $4\,H_2O\,\alpha$ aux mêmes températures. Les premières sont donc sursaturées par rapport à cet hydrate, et toute la courbe HCD, comprenant le point de fusion C et la nouvelle courbe de dissolutions pour l'hydrate à $6\,H_2O$, ne pourrait être obtenue, si la formation des cristaux a $4\,H_2O\,\alpha$ n'éprouvait point de retard.

Si on la provoque par un cristal, la transformation dans le point H s'effectue d'après la formule suivante:

$$21\,(CaCl_2 . 6\,H_2O) = CaCl_2 . 4\,H_2O + 20\,(CaCl_2 \asymp 6.1\,H_2O)$$

Cette transformation ressemble beaucoup à une fusion complète, à cause de la différence fort minime entre la composition du liquide et des cristaux à $6\,H_2O$.

Les dissolutions contenant l'hydrate $4\,H_2O\,\alpha$ sont stables, de 29°.8 à 45°.3. A cette dernière température l'hydrate se transforme en les mêmes cristaux à $2\,H_2O$, que l'hydrate à $4\,H_2O\,\beta$ avait déjà fourni à 38°.4. La dissolution à 45°.3 ayant une concentration de 130.2 parties de $CaCl_2$, la transformation s'opère d'après le symbole:

$$3.74\,(CaCl_2 . 4\,H_2O) = CaCl_2 . 2\,H_2O + 2.74\,(CaCl_2 \asymp 4.73\,H_2O).$$

6. Si nous comparons maintenant les courbes de solubilité pour les hydrates $4\,H_2O\,\beta$ et $\alpha$, elles sont à peu prés parallèles. La différence de concentration est à peu près égale pour toutes les températures. Si l'on compare au contraire la différence de températures pour concentrations égales sur les deux courbes — cette différence s'accroît à température diminuante. Ainsi la concentration 135 correspond aux températures de 39° et de 44°; une concentration 102.5 aux températures 18° et 31°. Peut-être l'accroissement de cette différence de température donne l'explication de la plus

grande instabilité du système: $CaCl_2 . 4 H_2O \beta +$ dissolution: à des températures inférieures. Le phénomène de la transformation se rapprocherait de celui de la surfusion.

La transformation en système: $CaCl_2 . 4 H_2O \alpha +$ dissolution: est la seule possible entre 38°.4 et 29°.8 Au-dessous de cette dernière température le systéme: $CaCl_2 . 4 H_2O \beta +$ dissolution: peut encore éprouver d'autres transformations, qu'on peut déduire de l'inspection des différentes courbes.

D'abord la transformation en $4 H_2O \alpha$ et dissolution ne représente que le premier pas vers l'équilibre stable, car ce système lui-même peut encore se transformer (voyez sous 5) dans le nouveau système des hydrates $4 H_2O \alpha$ et $6 H_2O$. (Le système d'hydrate $6 H_2O +$ dissolution ne peut naître, vu que le système original contient moins de $6 H_2O$).

Au-dessous de 29°.2 (voir sous 4) un autre cas peut se présenter. Le système $CaCl_2 . 4 H_2O \beta +$ dissolution peut se transformer en $CaCl_2 . 4 H_2O \beta + CaCl_2 . 6 H_2O$, dont le premier corps cependant après un temps plus ou moins long (voir sous 4) se transformera à son tour en $CaCl_2 . 4 H_2O \alpha$.

Au-dessous de 29°.2 on peut donc aboutir au même état final et stable: $CaCl_2 . 4 H_2O \alpha + CaCl_2 . 6 H_2O$, en passant par l'un ou l'autre état intermédiaire: $CaCl_2 . 4 H_2O \alpha +$ dissolution, ou $CaCl_2 . 4 H_2O \beta + CaCl_2 . 6 H_2O$.

Si l'on pouvait conserver l'hydrate $4 H_2O \beta$ encore à des températures inférieures à $\pm$ 18°, la solution contiendrait plus de $6 H_2O$, et il dépendrait de la quantité des cristaux $4 H_2O \beta$, si la composition du système entier correspondrait à plus ou moins de $6 H_2O$. Dans le dernier cas les mêmes transformations resteraient possibles qu'au-dessus de 18°. Dans le premier cas l'état final serait $CaCl_2 . 6 H_2O +$ dissolution, et la transformation en ce système pourrait arriver directement, ou bien par l'intermédiaire de la transformation en $CaCl_2 . 4 H_2O \alpha +$ dissolution.

L'hydrate $4 H_2O \beta$ peut se transformer aussi en dehors de la dissolution en hydrate $4 H_2O \alpha$, à toute température, et représente donc toujours la modification labile. Si le cas

se présentait qu'on eût deux modifications d'un même hydrate, dont les courbes donneraient un point d'intersection, l'un serait labile au-dessous de ce point, l'autre au-dessus, tant dans la dissolution qu'en dehors.

Il est fort remarquable qu'on n'aît rencontré jusqu'ici aucun exemple d'hydrate à deux modifications, dont les courbes se coupent. Les exemples connus sont les deux hydrates à $7\,H_2O$ de $Na_2CO_3$ et de $MgSO_4$. Les courbes de solubilité sont encore ici à peu près parallèles, quoique leurs limites ne soient pas exactement connues. Ici comme dans le cas du $CaCl_2 . 4\,H_2O$ l'un des hydrates est toujours le plus labile [1]).

Le cas est différent lorsque les deux courbes qui se coupent appartiennent à des hydrates différents. P. e. l'hydrate $CaCl_2 . 4\,H_2O\,\alpha$ est labile au-dessous de 29°.8 en dissolution mais pas en dehors d'elle; parce qu'alors il n'est pas possible qu'il se transforme en hydrate à $6\,H_2O$. Au-contraire l'hydrate à $6\,H_2O$ est labile aussi en dehors de la dissolution au-dessus de 29°.8, parce que sa décomposition en hydrate à $4\,H_2O\,\alpha$ et dissolution n'exige pas la présence de la dernière. Cette règle est générale. En dehors de la dissolution c'est seul l'hydrate, qui contient la plus grande quantité d'eau, qui est labile.

Je fais remarquer que les exemples d'un retard dans une transformation qui absorbe de la chaleur sont fort rares. L'exemple de $CaCl_2 . 6\,H_2O$, dont le point de fusion ne saurait être observé sans un tel retard, est peut-être le seul qu'on puisse réaliser aisément et cela grâce à la petite différence entre les températures des points H et C. Les autres exemples connus sont ceux des hydrates $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$ et $Na_2CO_3 . 10\,H_2O$ dont Loewel [2]) et Tilden ont parfois observé une fusion sans apparition de l'hydrate inférieur.

---

1) Dans le $Na_2CO_3 . 7\,H_2O$ les modifications sont en outre toutes deux labiles à l'égard de l'hydrate à $10\,H_2O$.

2) Ann. Chim. Phys. [3] 49, 41.

Encore ici le retard de la transformation ne s'observe que pour un intervalle foit petit de température.

7. Je n'ai pas observé un tel retard dans les transformations de $CaCl_2 . 4 H_2O$ $\beta$ et $\alpha$ en $CaCl_2 . 2 H_2O$ à 38°.4 et 45°.3. On voit par là l'impossibilité d'observer jamais les points de fusion des deux hydrates à $4 H_2O$. Suivant leurs courbes de dissolution on pourrait espérer atteindre leurs points de fusion à 44° et 50° environ, températures auxquelles les courbes prolongées correspondraient à une concentration de 154, soit $CaCl_2 \approx 4 H_2O$. Les transformations en $CaCl_2 . 2 H_2O$ devraient donc éprouver un retard de 5 à 6 degrés; ce qui paraît tout à fait impossible.

Les transformations inverses au contraire présentent facilement ce retard. La transformation de $CaCl_2 . 2 H_2O$ en hydrate à $4 H_2O$ $\alpha$ ne s'effectue jamais à 45°.3 d'elle-même, et l'on peut abaisser la température jusqu'à 35° environ avant que la transformation en l'hydrate à $4 H_2O$ $\beta$ s'accomplisse. La partie KF de la courbe pour $CaCl_2 . 2 H_2O$ représente donc de nouveau un état labile.

Les anciens auteurs n'ayant fait aucune attention aux phénomènes remarquables qui peuvent se présenter surtout entre 30° et 45°, il n'est pas surprenant que leurs données pour la solubilité n'aient aucune valeur [1]).

---

1) Dans cet intervalle il y a quelques déterminations de M. MULDER et M. POGGIALE.

| t | S MULDER | S POGGIALE | t | S MULDER | S POGGIALE |
|---|---|---|---|---|---|
| 30° | — | 74.0 | 39° | 107 | — |
| 32°.75 | 99.5 | — | 40° | 110.7 | 78.1 |
| 34°.25 | 103.3 | — | 44°.5 | 114.5 | — |

Les valeurs de M. MULDER se rapprochent le mieux de la courbe pour $CaCl_2 . 4 H_2O$ $\alpha$. Je présume qu'il a préparé les dissolutions par l'addition de $CaCl_2$ anhydre à l'hydrate fondu à $6 H_2O$. De cette manière un état d'équilibre défini est difficile à atteindre. Il n'a fait aucune attention à la composition de l'hydrate formé au sein de la dissolution.

Les courbes, qui représentent les dissolutions stables, sont donc: BH pour l'hydrate à 6 $H_2O$, et HK pour l'hydrate à 4 $H_2O$ $\alpha$. Toutes les autres représentent des états plus ou moins labiles.

8. Hydrate à 2 $H_2O$. La solubilité de ce nouvel hydrate a été déterminée à plusieurs températures:

Solubilité de $CaCl_2 . 2 H_2O$.

| t | S | t | S |
|---|---|---|---|
| 40° | 128.1 | 124° | 176.0 |
| 45° | 129.9 | 137° | 187.6 |
| 50° | 132.3 | 139° | 191.0 |
| 59°.5 | 136.5 | 155° | 214.3 |
| 80°.5 | 145.3 | 165° | 236.2 |
| 95°.8 | 156.5 | 174° | 275.7 |
| 115° | 169.5 | | |

Les dissolutions de concentration voulue furent toujours obtenues en faisant bouillir une dissolution $CaCl_2 \approx 6 H_2O$, preparée par fusion de l'hydrate à 6 $H_2O$, jusqu'à ce que la quantité nécessaire d'eau se fût vaporisée. Pour éviter la perte de traces de HCl, qui commence d'après M. Dibbits à ± 150°, je faisais bouillir le liquide sous pression réduite. Pour les concentrations les plus fortes cette méthode ne suffit plus, parce que le liquide commence à mousser lorsque la quantité de cristaux à 2 $H_2O$ devient considérable. Je me suis servi alors d'un courant d'air.

Les déterminations jusqu'à 125° ont été faites de la manière suivante. Une partie du liquide saturé fut aspirée dans une petite pipette, qui pouvait être pesée, munie de deux petites capsules en verre pour empêcher l'attraction de l'eau pendant le refroidissement. La masse solide fut dissoute dans l'eau chaude et titrée ensuite. La préparation d'une dissolution saturée de la manière décrite, ne va plus bien au-dessus

de 125°, parce que la tension de vapeur devient assez grande, qu'il y ait condensation d'eau dans la partie froide du col de flacon, pendant le temps que les cristaux se déposent. Je me suis donc servi pour les températures plus élevées de la méthode inverse, et en plongeant l'appareil tout entier dans le bain de glycerine, je déterminai avec soin la température à laquelle les derniers cristaux disparurent dans un liquide de composition connue.

Dans ce but je versais une quantité de $CaCl_2 \approx 6\,H_2O$ (dont j'avais déterminé exactement la composition) dans l'appareil ci-joint. Je le chauffai en y faisant passer un courant d'air, jusqu'à ce que la température désirée fût atteinte et qu'il se fut deposé quelques cristaux à $2\,H_2O$. La perte en eau (et par là la composition de la masse résultante) fut connue par la pesée. Après avoir fermé les pièces étirées *a* et *b* à la lampe, je procédai à la détermination de la température de liquéfaction totale; l'appareil submergé pouvant être agité au moyen d'une baguette en verre adaptée à son extrémité supérieure par un tube en caoutchouc. Cette détermination fut répétée plusieurs fois pour préciser la température finale. Dans ces expériences j'observai plusieurs fois un retard de ± 5° dans l'apparition des cristaux par refroidissement.

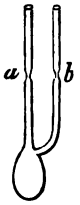


Fig. 3.

9. Composition des cristaux. L'aspect des cristaux s'accorde avec la description que M. Ditte [1]) a donné de l'hydrate $CaCl_2 . 2\,H_2O$, obtenu à la température ordinaire en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la dissolution de l'hydrate à $6\,H_2O$.

La séparation de la dissolution pure est beaucoup moins facile, parce que les cristaux floconneux renferment une grande quantité de la dissolution, dont la concentration

---

1) Ann. Chim. Phys. [5] 22, 559.

diffère beaucoup de celle de l'hydrate, et qui se solidifie au dessous de 38°. Une analyse de cristaux, pris d'une dissolution à 50° et pressés aussi vite que possible, me donna 256 parties de $CaCl_2$. Une seconde analyse faite sur des paillettes tirées d'une dissolution à 100°, où elles s'étaient formées par un refroidissement très lent, donna 263 parties de $CaCl_2$. Or, $CaCl_2 . 2 H_2O$ exige 308 parties sur 100 de $H_2O$.

La preuve décisive que la composition des cristaux est $CaCl_2 . 2 H_2O$ fut obtenu en me basant sur le fait, que la tension de la dissolution saturé devient égale a une atmosphère à 165° (voir Chap. III). Si l'on chauffe donc une dissolution à une température un peu plus élevée, elle se vaporisera entièrement, et les cristaux resteront à l'état sec. J'ai conduit cette opération dans l'appareil ci-joint. J'introduisis une dissolution fort concentrée par le tube *a*. Je le chauffai après avoir fermé *a* à la lampe, dans le bain de vapeur que je décrirai dans le chapitre III, de sorte qu'une partie du tube étroit *b* seule se prolongeait au-dessus du bouchon du bain. J'élevai graduellement la température jusqu'à 170° et la maintenais à ce point assez longtemps, pour qu'il ne se montrât plus de condensation d'eau dans la partie supérieure de b. L'analyse de la masse solide se trouvant alors dans la boule donna 298.6 p. de $CaCl_2$ sur 100 p. d'eau, ce qui diffère peu de 308 (calculé). La vaporisation lente des dernières parties de la dissolution explique la petite différence qu'il y a encore avec la composition :

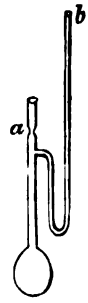


Fig. 4.

$$CaCl_2 . 2 H_2O.$$

La forme recourbée du tube b fut choisie pour empêcher la diffusion de la vapeur d'eau. Sans cette précaution les cristaux secs auraient pu perdre à leur tour de l'eau et se transformer en l'hydrate suivant à quantité moindre d'eau.

Un dernier argument pour la composition des cristaux se déduit de la forme de la courbe FKL, qui représente les

valeurs de la table p. 17 [1]). D'abord elle est continue, ce qui prouve que c'est un même hydrate qui existe depuis 38°. En second lieu l'accroissement de la concentration devient si fort aux températures élevées qu'une concentration de 308 serait atteinte à une température de 176°; mais la courbe étant en même temps devenue verticale, cette température donnera le point de fusion de la combinaison solide, qui ne sera donc autre que $CaCl_2 . 2 H_2O$.

Ce point de fusion ne peut jamais être atteint. La concentration de la dissolution s'étant beaucoup approchée de celle de l'hydrate, une nouvelle transformation s'accomplit; l'hydrate à $2 H_2O$ donnant une petite quantité de l'hydrate nouveau $CaCl_2 . H_2O$ et beaucoup de dissolution. La température (déterminée dans mes expériences sur les tensions chapitre III) ne diffère cependant que fort peu de 176°; et ainsi la conduite de l'hydrate à $2 H_2O$ ressemble beaucoup à celle de l'hydrate $6 H_2O$ qui se transforme, lui aussi, en un hydrate inférieur à une température trés prochaine de son point de fusion. L'observation du point de fusion de $CaCl_2 . 2 H_2O$ ne peut s'effectuer, parce que sa transformation n'éprouve point de retard, comme était le cas pour la transformation de $CaCl_2 . 6 H_2O$ et de $CaCl_2 . 4 H_2O$ $\alpha$.

Toutes les dissolutions au-dessus de 165° et la transformation de $CaCl_2 . 2 H_2O$ en $CaCl_2 . H_2O$ ne sont possibles

---

1) Les valeurs suivantes, obtenues par M. MULDER et POGGIALE s'écarteut beaucoup de la courbe pour $CaCl_2 . 2 H_2O$:

| t | S MULDER | S POGG. | t | S MULDER | S POGG. |
|---|---|---|---|---|---|
| 50° | — | 82.5 | 85° | 144.5 | — |
| 60° | — | 88.4 | 90° | — | 110.6 |
| 62° | 132.0 | — | 100° | 154 | 119.1 |
| 70° | 135.9 | 95.1 | 110° | — | 127.4 |
| 80° | — | 102.7 | 130° | — | 145.1 |
| | | | 140° | — | 149.6 |

que sous des pressions plus grandes qu'une atmosphère [1]). Pour la préparation de ces dissolutions dans l'appareil de la page 19, on n'a qu'à vaporiser l'eau dans un bain de 165° (ou d'une température encore inférieure si l'on fait usage

---

1) Cet énoncé paraît en contradiction avec les observations de M.M. LEGRAND et GERLACH (Ann. Chim. Phys. [2] 59, 423 etZeits. anal. Chemie 1887, 441) qui donnent encore des points d'ébullition de dissolutions au-dessus de 165°.

| LEGRAND. | | GERLACH. | |
|---|---|---|---|
| t | S | t | S |
| 170° | 264 | 170° | 268 |
| 178° | 315 | 175° | 292 |
| 179°.5 | 325 | 179° | 305 |

Il se pourrait que par un retard dans la cristallisation de $CaCl_2 . 2 H_2O$ on obtint une fois une dissolution un peu plus concentrée que le dissolution saturée à 165°, et qui aurait alors un point d'ébullition plus élevé (voyez Chap. III). Mais ce retard n'est jamais fort grand avec le sel à $2 H_2O$ et j'explique plutôt les différences par la grande difficulté de bien déterminer la température d'ébullition pour des dissolutions saturées ou presque saturées. Dans les expériences de M. GERLACH il y avait diffusion libre à la surface de la dissolution. On ne s'étonne guère que dans cette condition une croûte de sel pourra se former p. e. à 150° quoique à cette température la dissolution bouillante ne soit pas encore saturée. Une telle croûte se formant à la surface est très dure, et j'ai eu maintes fois l'occasion d'observer avec le $CaCl_2 . 2 H_2O$ formé par dessiccation, combien il est difficile de la dissoudre de nouveau en une dissolution non encore saturée. Une autre inexactitude résulte du chauffage à la flamme libre, qui peut occasionner que la température observée est à plusieurs degrés au-dessus de celle qui correspondrait à la tension d'une atmosphère. C'est particulièrement le cas avec des dissolutions sirupeuses comme celle de $CaCl_2$. Même en chauffant une dissolution dans laquelle se trouvait un dépôt de $CaCl_2 . 2 H_2O$ dans un bain de vapeur, dont la température pouvait être réglée, sa température d'ébullition restait incertaine pour plusieurs degrés.

Pour ces hautes concentrations la seule méthode efficace est la détermination des tensions à température constante dont on peut déduire le point d'ébullition exact.

M. GERLACH n'a donc pas le moindre droit de conclure de ses observations (p. 422), que la fin de la concentration ne serait pas atteinte au moment de la formation d'un dépôt cristallin.

Si cette objection avait de la valeur, l'état de saturation devrait dépendre

d'un courant d'air) jusqu'à ce qu'on aît obtenu une masse plus ou moins solide. Après avoir fermé l'appareil, et en le chauffant tout entier à des températures plus élevées que 165°, l'hydrate à $2\,H_2O$ se dissout de plus en plus.

10. Hydrate à $1\,H_2O$. La transformation de l'hydrate à $2\,H_2O$ en $CaCl_2.H_2O$ est facile à reconnaitre. Les paillettes floconneuses sont remplacées par des cristaux en forme de baguettes, qui se déposent aisément au fond, et en second lieu par un brusque changement dans la solubilité. J'ai fait les deux déterminations suivantes:

Solubilité de $CaCl_2.H_2O$

| t | S |
|---|---|
| 191° | 306 |
| 235° | 331 |

La ligne LM, qui lie ces deux valeurs, coupe la courbe pour l'hydrate à $2\,H_2O$ à angle vif. La concentration au point de rencontre est 297, ce qui correspond à une dissolution $CaCl_2 \approx 2.074\,H_2O$.

Comme cette composition diffère fort peu de celle de l'hydrate à $2\,H_2O$, sa décomposition ressemble beaucoup à une fusion. Il n'y a qu'une petite quantité du nouvel hydrate qui prenne naissance pour une grande quantité de l'ancien, qui disparaît:

$$14.5\ (CaCl_2.2\,H_2O) = CaCl_2.H_2O + 13.5\,(CaCl_2 \approx 2.074\,H_2O).$$

Les déterminations de la solubilité ont été faites comme

---

de la quantité de sel non dissous en présence de la dissolution, opinion entièrement inadmissible, tant au point de vue théorique que pratique.

Toutes les différences que M. Gerlach a trouvées pour le $CaCl_2$ et plusieurs autres sels, ne doivent être attribuées qu'à l'arrangement fort défectueux des expériences.

Ici comme dans plusieurs autres cas la méthode statique est de beaucoup préférable à la méthodc dynamique pour la détermination de l'équilibre.

celles pour l'hydrate à $2\,H_2O$ au-dessus de 165°. Seulement la vaporisation a été prolongée jusqu'à ce que le résidu solide contînt moins de $2\,H_2O$, avant que le tube à boule fut fermé. En chauffant au-dessus de 176°, il résultait une dissolution au sein de la quelle se trouvaient les nouveaux cristaux. Les expériences dans le chapitre III feront voir que les tensions de ces dissolutions s'accroissent rapidement.

Ce serait donc une tache difficile que de vouloir isoler les cristaux de la dissolution, surtout de les en séparer à un état de pureté pour l'analyse; la dissolution ayant une concentration qui n'augmente que lentement avec la température.

J'ai donc déterminé la composition des cristaux d'une manière analogue à celle que je suivis pour l'hydrate à $2\,H_2O$. Si l'on prépare ce dernier par vaporisation de la dissolution à 165° (voyez p. 19), et qu'on continue le courant d'air, le sel sec se déshydrate encore et produira naturellement d'abord l'hydrate suivant (c'est à dire celui qui prend naissance dans la solution à 176° sous pression) mais à la fin le sel anhydre. Si l'on choisit au contraire une témpérature telle, que la tension de $CaCl_2 . 2\,H_2O$ dans l'état sec soit égale à une atmosphère, la déshydratation par vaporisation libre ne procédera que jusqu'au nouvel hydrate, si l'on empêche la diffusion de la vapeur d'eau, de sorte qui ce nouvel hydrate reste exposé à la vapeur d'une tension d'une atmosphère, suffisante pour qu'il ne se déshydrate pas à son tour.

Les expériences du Chap. III ayant montré que la tension de $CaCl_2 . 2\,H_2O$ à l'état sec est d'une atmosphère à 174°, j'ai chauffé cet hydrate dans l'appareil décrit page 19, à une température de 180° à 185°, et je déterminai chaque quart d'heure la perte d'eau par la pesée. En une demi-heure la composition s'abaissa jusqu'à 1.22 $H_2O$, en trois quarts d'heure jusqu'à à 1.01 $H_2O$; et de suite la diminution de la quantité ne monta qu'à 0.01 mol. ($\pm$ 5 millegr). Cette dernière perte s'explique facilement en considérant qu'à

chaque nouvel échauffement une quantité de vapeur s'échappe avec l'air, qui était rentré dans l'appareil pendant le refroidissement précédent.

L'expérience prouve donc d'une manière incontestable que le nouvel hydrate a la composition

$$CaCl_2 . H_2O.$$

11. La proximité des températures 165° et 174° est sans doute la cause des résultats différents obtenus par divers auteurs (voyez p. 4) dans l'échauffement des combinaisons liquides ou solides de $CaCl_2$ avec l'eau.

Sans l'étude des tensions il eut été fort difficile de préciser les conditions sous lesquelles: 1°. l'hydrate $CaCl_2 . 2 H_2O$ résulte d'une dissolution; et 2°. l'hydrate à $1 H_2O$ résulte de celui à $2 H_2O$.

Si l'on opére à l'air libre, la diffusion rapide de la vapeur d'eau développée est cause, qu'on obtient à toute température un peu élevée d'abord l'hydrate à $2 H_2O$, ensuite celui à $1 H_2O$, à la fin le sel anhydre, et aucune particularité n'indique le passage de l'un à l'autre. Ce n'est qu'en tenant compte de leurs tensions qu'on peut arrêter la décomposition de l'une ou l'autre de ces combinaisons en les environnant de vapeur d'eau, et en ayant soin que pour l'hydrate à $2 H_2O$ la température ne s'élève pas au-dessus de 174°. Pour l'hydrate à $1 H_2O$ la limite supérieure, — où sa tension deviendrait aussi égale à une atmosphère, et où la dernière molécule d'eau serait expulsée — n'est pas encore connue.

12. Sel anhydre. La solubilité du sel à $1 H_2O$ croissant lentement avec la température, on pourrait s'attendre à ce que son point de fusion ne serait atteint qu'à une température fort élévée, p. e. bien supérieure à 250°. Il est fort vraisemblable qu'auparavant le sel se dédouble en sel anhydre et dissolution. Je déduis cette conclusion du fait, que j'ai deux fois observé, soit: qu'une masse solide contenant moins d'une molécule d'eau, chauffée dans la vapeur

de diphenylamine, devint partiellement liquide au-dessus de 260°. On n'en peut trouver d'autre interprétation que celle d'une transformation que subissent les cristaux de $CaCl_2 . H_2O$. En prolongeant la droite KL de 235° à 260° on obtiendrait pour la concentration de la dissolution saturée à cette température: ± 345 parties, soit $CaCl_2 \approx 1.8 H_2O$. Je présume donc qu'à cette température la transformation suivante s'accomplit:

$$9 (CaCl_2 . H_2O) = 4 CaCl_2 + 5 (CaCl_2 \approx 1.8 H_2O).$$

Au-dessus de ± 260° on n'aurait donc, comme seul sel solide possible au sein d'une solution, que le sel anhydre. Si cette supposition est vraie, la courbe de dissolution devrait éprouver encore à 260° un changement de direction, et on pourrait s'attendre à ce que l'accroissement des concentrations devint encore plus faible que pour le dernier hydrate.

Je n'ai pu obtenir jusqu'ici des valeurs pour ces températures élévées. Les pressions deviennent assez grandes pour que les tubes à boules, chauffées dans des bains de vapeur, fissent plus d'une fois explosion. J'ai pu observer seulement que même à 300° une masse qui contient 375 parties de $CaCl_2$ n'est pas encore entièrement liquide.

Peut-être la solubilité du $CaCl_2$ anhydre s'accroîtra plus rapidement si l'on élève la température encore davantage, de sorte qu'on arriverait à la fin au point de fusion du sel anhydre, 755° d'après M. LE CHATELIER [1]), 720° d'après M. CARNELLEY.

Le chapitre III apprendra que dans ce cas les pressions des dissolutions saturées, après s'être accrues jusqu'à un maximum, doivent descendre ensuite jusqu'au point de fusion.

Mais il est fort douteux, si la température critique de l'eau, qui intervient, n'apporte pas de perturbations, dont la signification ne peut encore être prévue; ou bien: que

1) Bull., Soc. Chim. 1877, 301.

l'action décomposante de l'eau sur le sel ne se fasse sentir d'une manière sensible.

13. Glace. Si le point de fusion du sel anhydre est la limite supérieure pour l'existence d'une dissolution — parce que la teneur en eau devient nulle — une telle limite existe à l'autre côté des courbes de dissolution, où la quantité de $CaCl_2$ dans la dissolution devient nulle.

Nous sommes partis, en considérant la courbe de solubilité de l'hydrate à $6\,H_2O$, du point cryohydratique. Dans ce point se termine encore la courbe A B, qui donne les points de congélation des dissolutions de $CaCl_2$ dès — 55° jusqu'à 0°. Cette courbe a été déterminée par M. Hammerl [1]).

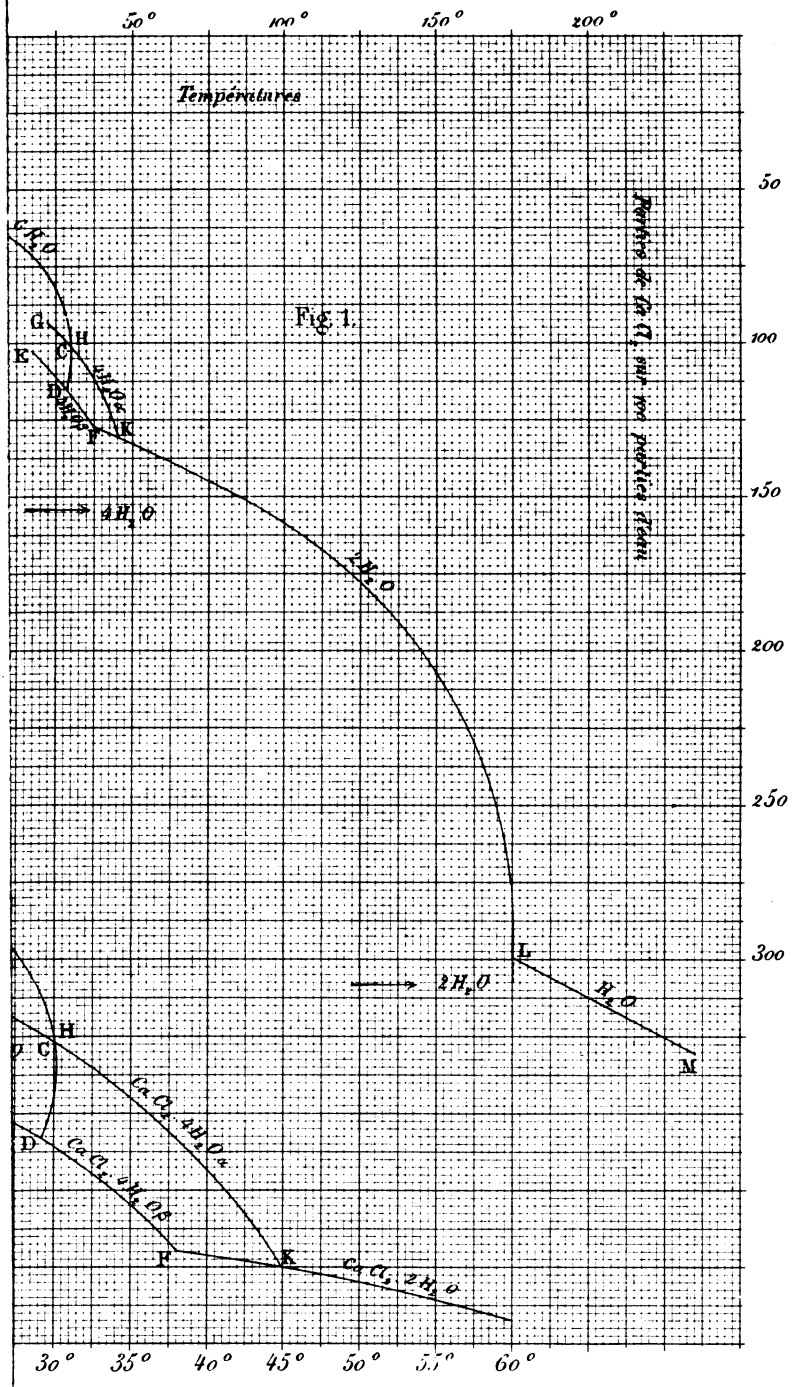
On peut la considérer cependant aussi comme représentant la courbe de solubilité de la glace dans les dissolutions de $CaCl_2$. De cette manière elle devient entièrement comparable à la courbe de solubilité de $CaCl_2$ anhydre. De même qu'avec solubilité croissante de $CaCl_2$ le phénomène de la dissolution change en celui de la fusion au moment que toute l'eau a disparu, la solubilité croissante de la glace en partant de — 55° fait diminuer la teneur en $CaCl_2$ du liquide, jusqu'à 0° où elle devient nulle et où la dissolution de la glace change en fusion.

La courbe AB considérée à ce point de vue ressemble à la nouvelle branche CD de la courbe des concentrations, (dont l'existence pour l'hydrate $CaCl_2 . 6\,H_2O$ a été demontrée pour la première fois), en ce que la quantité de sel dans la dissolution est plus grande que dans le corps solide qui s'y trouve en équilibre, et que cette quantité s'accroît à température diminuante.

14. Les recherches communiquées ont donc démontré que le $CaCl_2$ et le $H_2O$ peuvent former des complexes liquides dans chaque rapport possible; mais qu'au-dessous de cer-

---

2) Wien. Sitzungsber. 78, 59.


50°
100°
150°
200°
Températures
Parties de $CaCl_2$ par 100 parties d'eau
50
100
150
200
250
300
Fig. 1.
$CaH_2O$
G
H
C
E
D
F
K
$CaCl_2, 4H_2O$
$4H_2O$
$2H_2O$
L
$H_2O$
M
$2H_2O$
H
C
D
$CaCl_2, 4H_2O$
$CaCl_2, 4H_2O$
F
K
$CaCl_2, 2H_2O$
30°
35°
40°
45°
50°
55°
60°

taines températures ces liquides vont déposer un des corps solides suivants:

$$H_2O,\ CaCl_2.6\,H_2O,\ CaCl_2.4\,H_2O\,\alpha,\ CaCl_2.4\,H_2O\beta,$$
$$CaCl_2.2\,H_2O,\ CaCl_2.H_2O,\ CaCl_2.$$

Les conditions de formation de ces corps solides ont été precisées par l'étude systématique de leurs solubilités.

De cette manière les deux hydrates à $4\,H_2O$ purent être distingués l'un de l'autre. L'hydrate à $1\,H_2O$ fut préparé pour la première fois, celui à $2\,H_2O$ pour la première fois d'une dissolution pure.

Le nombre d'hydrates obtenus s'accorde, à l'exclusion d'un des hydrates $CaCl_2.4\,H_2O$, avec celui qui a éte déduit par M. Müller-Erzbach dans ses études sur la vaporisation des sels secs. Pourtant cette méthode ne peut être un guide certain pour la découverte de tous les hydrates possibles. Elle ne peut mettre en vue des modifications d'un même hydrate, tels que $CaCl_2.4\,H_2O\,\alpha$ et $\beta$, et l'on risque de ne pas découvrir un ou plusieurs des hydrates les plus riches en eau, si l'on n'applique pas la méthode à des basses températures. Elle ne fait connaître non plus les limites de température pour l'existence des différents hydrates, ni les conditions à réaliser pour les obtenir.

Au-contraire l'étude systématique des dissolutions est le moyen le plus sûr: 1°. de rencontrer les différents composés possibles, inclus les composés labiles, 2°. de faire connaître leurs conditions d'existence; et enfin d'obtenir un aperçu complet des phénomènes parfois fort compliqués qui se présentent.

A la fin du Chap. IV je veux réunir dans des tables les valeurs pour les concentrations des dissolutions saturées.

## CHAPITRE II.

### Remarques générales sur la solubilité des sels, l'état des sels dans les dissolutions saturées, et le phénomène de la sursaturation.

1. Les expériences précédentes permettent quelques conclusions générales.

D'abord elles contribuent à la solution du problème, comment la solubilité des sels varie aux températures élévées. Cette étude est de date récente. M.M. TILDEN et SHENSTONE [1]) faisaient en 1884 des recherches sur la solubilité de plusieurs sels anhydres jusqu'à des températures de 180° à 230°. Ils en tiraient la conclusion que la solubilité croît d'autant plus vite qne le sel est facilement fusible. La même année cette conclusion fut confirmée par la découverte de M. GUTHRIE [2]), que la solubilité de $KAzO_3$ croît continuellement jusqu'à son point de fusion, de telle manière que la fusion *per se* n'est que l'extrême cas de la dissolution.

Cette dernière règle s'est confirmée de nouveau dans l'étude des hydrates $CaCl_2 . 6 H_2O$ et $CaCl_2 . 2 H_2O$. Elle ne peut-être controlée pour les autres hydrates parce qu'ils se transforment en des hydrates inférieurs, avant que leurs points de fusion soients atteints.

Quant au $CaCl_2$ anhydre, son point de fusion est encore trop éloigné du dernier point observé, pour en tirer quelque conclusion. On conçoit cependant que, s'il n'intervient pas une cause perturbatrice, on pourra observer aussi dans le sel anhydre le passage graduel de la dissolution à la fusion. Ces causes perturbatrices se présenteront surtout dans les sels à point de fusion fort élévée, soit que la continuité

---

1) Philos. Trans. 175, 24 etc.
2) Philos. Magaz. 18, 114.

des dissolutions soit interrompue aux environs du point critique de l'eau, soit que l'eau aille décomposer le sel.

Ces actions exclues, je ne doute pas un moment qu'il y aura solubilité croissante jusqu'au point de fusion.

Seulement à des températures beaucoup plus inférieures que le point de fusion, il peut se présenter un intervalle de températures à solubilité décroissante. La catégorie des sels qui présentent cette particularité a même reçu une grande extension par les recherches récentes de M. Etard [1]), qui pour multitude de sulfates anhydres, résultants de la décomposition de leurs hydrates, a trouvé la solubilité décroissante jusqu'à des valeurs insignifiantes à une température d'environ 180°.

M.M. Tilden et Shenstone ont demontré cependant pour l'un de ces sels ($Na_2SO_4$), qu'à partir d'une température où la solubilité est devenue minimale (dans ce cas 130°) la solubilité augmente de nouveau. Une même conduite est donc probable pour les autres sels.

Pour l'interprétation de la solubilité décroissante, précédant la solubilité croissante, chez les hydrates ou chez les sels anhydres, je renvois aux conclusions du chapitre VI.

2. En second lieu les recherches sur le chlorure de calcium nous permettent une revue générale des rapports entre les combinaisons liquides et solides d'un sel et de l'eau.

Des complexes liquides entre un sel et l'eau sont possibles en toutes proportions, à des températures assez élévées. Pour chaque proportion il existe une température minimum, au-dessous de laquelle l'existence du liquide de la même composition devient impossible, parce qu'il abandonne un corps solide (les états labils étant exclus).

Si le sel ne forme pas d'hydrates, il ne peut se déposer que l'eau solide ou le sel solide. Les courbes de dissolution

---

1) Compt. Rend. **98**, 995, 1276, 1432; **101**, 1614; **106**, 209, 740. Je doute si l'on peut se confier beaucoup aux données de l'auteur; celles pour le $CaCl_2$ étant tout à fait fautives.

pour ces deux corps s'étendent de leurs points de fusion jusqu'au point cryohydratique, qui présente la température la plus basse au dessous de laquelle aucun complexe liquide ne peut exister.

Dans le cas que le sel fournit un ou plusieurs hydrates, les courbes pour la glace et pour le sel anhydre ne se rencontrent plus au point cryohydratique, mais sont liés par une ou plusieurs courbes pour les hydrates intermédiaires.

La glace ne peut exister qu'en présence de dissolutions qui contiennent plus de sel, le sel anhydre en présence de dissolutions qui contiennent plus d'eau que lui-même; les hydrates au contraire pourront coexister avec des dissolutions tant plus riches en eau qu'en sel. D'ordinaire on ne rencontre que les dissolutions plus riches en eau. Il me semble que la différence notable dans la volatilité des deux composés (sel et eau) en est la cause.

Pour les combinaisons de deux corps dont la volatilité diffère moins, les deux courbes de solubilité sont faciles à réaliser, comme pour les combinaisons $ICl$, $ICl_3$ [1]), $HCl.2H_2O$. $HBr.2H_2O$, $AzH_4Br.3AzH_3$ [2]). Pour la plupart des hydrates de gaz c'est même la dissolution, qui est le moins riche en gaz, qui seule peut exister; ce qui correspond (voyez chap. III sous 9) pour les hydrates aux dissolutions renfermant moins d'eau que l'hydrate.

3. En troisième lieu les courbes de solubilité des différents hydrates démontrent de la manière la plus décisive: que chaque hydrate d'un sel a une solubilité distincte; que la transformation d'un hydrate dans un autre a lieu à une température déterminée, où la courbe de solubilité éprouve un changement brusque de direction. Un coup d'oeil sur les courbes fig. 1 suffit pour le cas du chlorure de calcium.

---

1) W. Stortenbeker, Rec. VII, 152.

2) Voir mes recherches antérieures.

Cependant ces vues sont encore bien loin d'être universellement admises.

Déjà M. LOEWEL [1]) a prouvé pour les hydrates de $Na_2SO_4$ que chacun d'eux présente une courbe de solubilité distincte; M. DE COPPET [2]) pour le bromure et l'iodure de sodium. M. MULDER a relevé ce fait également (p. e. p. 32 l. c.); mais ce savant ne fit aucune attention aux hydrates nouveaux, qui se formaient dès que la courbe de solubilité éprouvait un changement de direction, et accepta en outre pour quelques sels une variation continue de direction des courbes. L'importance des observations sur les brusques changements dans la direction des courbes échappa aux chimistes de ces temps, à cause de l'opinion généralement admise alors, que l'apparition d'un nouvel hydrate était causée par certain changement lent produit par la chaleur dans l'état du sel dissous. M. LOEWEL lui-même ne pouvait s'en détacher, et M. MULDER l'accepta pour les sels dont la solubilité change graduellement.

Cette opinion semblait recevoir plus tard une interprétation rationelle sous l'influence des études de la dissociation. C'était surtout M. NAUMANN [3]) qui développa l'idée d'une dissociation graduelle d'hydrates dissous, pour expliquer la solubilité décroissante de certains sels, spécialement le $Na_2SO_4$. Fréquemment on accepta également l'existence dans la dissolutions d'un hydrate de la même composition qu'en l'état solide, en s'appuyant sur les recherches de M.M. WÜLLNER, DE COPPET et RÜDORFF sur les abaissements des points de congélation et de la tension de vapeur des dissolutions salines—abaissements qui se montraient souvent proportionnels aux concentrations des dissolutions, si l'on y acceptait les

---

1) Ann. de Chim. et Phys. [3] T. 29, 33, 43, 49.
2) „ „ „ „ „ [4] 49, p. 32.
3) GMELIN-KRAUT. Handbuch I. 1. 477. 480 (1877).
NAUMANN, Lehrbuch der Thermochemie, p. 106. 163 (1882).

mêmes hydrates qui pouvaient exister aux températures d'observation à l'état solide.

On trouve encore ces vues énoncées dans plusieurs des manuels les plus récents [1]).

Dans les derniers temps cette théorie reçut même un nouvel appui dans les recherches de M. Etard (l. c.) sur plusieurs sulfates à différents degrés d'hydratation.

La plupart de ces sels montrent à des températures élévées une solubilité décroissante comme le $Na_2SO_4$. L'auteur croît que le changement dans la direction des courbes se fait graduellement, et il voit comme M. Naumann dans le nouveau sel le résultat d'une décomposition graduelle dans la dissolution. Il va même un peu plus loin en disant à l'occasion du sulphate de zinc [2]): „il se dépose donc sur les parois un sel blanc insoluble dans l'eau. Pour chaque température il y a manifestement un état d'équilibre entre la quantité du sel qui peut se former, et celles des autres hydrates solubles qui peuvent subsister." Il ne regarde donc plus la dissolution comme étant saturée à l'égard du sel déposé; et à ce point de vue on ne s'étonne guère, qu'il s'attend à rencontrer pour tous ces sels une température à laquelle la quantité de sel dissous sera devenue nulle.

Cependant—toutes ces vues sont entièrement inadmissibles. L'hypothèse de la dissociation continuelle des hydrates en dissolution exigerait une variation graduelle de la courbe de solubilité.

---

1) Michaëlis: Graham-Otto's Lehrbuch: I, 177 (1878). III, 48 et 330 (1883).
Horstmann: „ „ „ II, 26. (1885).
On peut y lire à l'égard du sulfate de soude: „das wasserfreie Salz bildet sich auch bei dem Erhitzen des Glaubersalzes in wässeriger Lösung bei 30° Je höher die Temperatur gesteigert wird, um so vollständiger geht das leicht lösliche Glaubersalz in das schwerer lösliche wasserfreie Natriumsulfat über." — „Bei Temperaturen über 33° ist nur ein Theil des Natriumsulfates als wasserfreies Salz, der andere noch als Glaubersalz gelöst.

2) Compt. Rend. 106, 206.

M. NAUMANN le prononce clairement. Et pourtant l'exemple qu'il a sous les yeux, le sulfate de soude, fournit deux courbes (pour $Na_2SO_4 . 10 H_4O$ et pour $Na_2SO_4$) se coupant sous angle vif, comme le prouvent les anciennes expériences de LOEWEL et les récentes de TILDEN.

Le même cas se présente dans la plupart des sels étudiés par MULDER, et quant aux sels pour lesquels MULDER avait trouvé une courbe à variation progressive, il me semble fort probable que les observations n'ont pas été faites en quantités suffisantes pour démontrer les raccords anguleux des diverses parties de la courbe; comme le chlorure de calcium était un de ces sels [1]), et que mes expériences ont prouvé que dans ce cas les raccords anguleux se présentent de la manière la plus concluante au moment qu'il y a changement dans l'état d'hydratation. Je suis convaincu, que pour l'absence de ces raccords anguleux dans les sels de M. ETARD, la même explication peut être invoquée, ou bien le peu d'exactitude de ses données.

En second lieu, l'hypothèse de M. NAUMANN n'explique que les cas, où l'hydrate nouveau ou bien le sel anhydre qui résulte de la dissociation dans le liquide — a une solubilité décroissante. Or, déjà MULDER a trouvé beaucoup d'exemples du cas contraire, tandis que le même résultat est obtenu avec tous les hydrates de $CaCl_2$.

Encore — l'explication de M. NAUMANN néglige le fait que la courbe de solubilité du $Na_2SO_4$ anhydre peut être prolongée au delà de son point d'intersection avec celle de $Na_2SO_4 . 10 H_2O$. Ce fait, démontré par LOEWEL, fut confirmé plus tard par M.M. DE COPPET [2]) et NICOL [3]).

L'opinion, qu'on peut admettre le même hydrate dans la dissolution que dans l'état solide, était contraire à d'autres observations de LOEWEL sur la possibilité de la formation d'un

---

1) Les deux autres sont le phosphate de soude et le carbonate de potasse.

2) Compt. Rend. 73, 1324.

3) Philos. Mag. 20, 298.

ou plusieurs hydrates inférieurs dans les dissolutions saturées de $Na_2CO_3.10H_2O$, $Na_2SO_4.10H_2O$, $MgSO_4.7H_2O$. LOEWEL lui-même en tire la conclusion [1]), qu'on ne peut accepter ces derniers hydrates existant dans leurs dissolutions saturées. MULDER (l. c. page 28 et 34) est du même-avis.

La valeur de ces arguments était cependant affaiblie, aussi longtemps qu'on envisageait les phénomènes de la sursaturation comme des anomalies, causées par la conservation à une température basse d'un état de la dissolution acquise à une température élevée. LOEWEL et MULDER (l. c. page 337) acceptaient cette vue.

Elle doit être abandonnée maintenant. Les expériences de M.M. DE COPPET [2]) et NICOL [3]) ont prouvé d'une manière satisfaisante, que des dissolutions sursaturées peuvent être préparées à la température ordinaire en partant des sels anhydres, et qu'il y a continuité dans les différentes qualités physiques, tant pour les dissolutions de concentrations différentes à température constante, qu'à températures différentes et à concentration constante, lors du passage de l'état non saturé à l'état sursaturé. La validité des arguments mentionnés contre l'existence de molécules liquides au même degré d'hydratation que présente le sel solide, est donc rétablie.

Quant aux lois de WÜLLNER et RÜDORFF (RAOULT), on sait depuis longtemps, qu'elles n'ont de valeur que pour les dissolutions non-saturées. Les expériences récentes de M. TAMMANN [4]) et les miennes (voir chapitre III) confirment que la loi de WÜLLNER n'a aucune valeur pour la détermination de l'état d'hydratation dans la dissolution.

Toutes ces considérations sont confirmées par les résultats de l'étude des solubilités des hydrates de $CaCl_2$. Il y a chan-

---

1) Ann. Chim. Phys. [3] 49, p. 55 et 56.
2) „ „ „ [4] 26, 120.
3) Philos. Mag. 19, 453 et 23, 289.
4) Mémoires de l'acad. de Petersbourg, XXXV, 9. 142.

gement brusque de direction des courbes de solubilité à la température de transformation.

Pour la plupart des hydrates, qui prennent naissance à ces températures, la courbe peut être prolongée au-dessous d'elle, et les parties des deux côtés de ce point forment une courbe continue.

Le sel le plus hydraté se décompose à cette même température au-dehors de la dissolution en hydrate inférieur et une quantité de dissolution.

Chaque hydrate est donc un corps nouveau, à solubilité distincte [1]).

La transformation de deux hydrates a lieu à la température où leurs solubilités deviennent égales.

La transformation de l'hydrate solide est cause du changement dans la direction de la courbe de solubilité, — et non le résultat d'une décomposition des molécules liquides

Le changement de direction de la courbe de solubilité à la température de transformation n'est qu'un cas spécial d'un phénoméne général: chaque modification du corps solide produisant le même effet. Je rappelle à cet égard l'observation de MULDER [2]), que le nitrate de strontiane quoiqu'anhydre présente une même conduite à 31°.3, où le sel anhydre éprouve un brusque changement dans sa courbe de solubilité.

4. La conduite des différents hydrates du $CaCl_2$ contribue en dernier lieu à une notion claire du phénomène de la sursaturation. On peut distinguer deux cas:

A. Dissolutions sans sel solide, qui peuvent déposer un ou plusieurs hydrates;

B. Dissolutions avec sel solide, qui peuvent déposer un ou plusieurs hydrates.

---

1) Cette opinion a été récemment défendue au point de vue théorique par M. OSTWALD, Lehrbuch Allgem. chemie, II, 644.

2) MULDER, p. 112.

A. J'ai observé ce cas de sursaturation dans tous les hydrates, quoique à différents degrés. Les hydrates à $4\,H_2O\,\beta$ et à $1\,H_2O$ éprouvent rarement un retard dans leur formation; l'hydrate à $2\,H_2O$ rarement au-dessous de 100°. Pour les hydrates à $6\,H_2O$ et $4\,H_2O\,\alpha$ la limite est atteinte à 10 degrés a peu près au-dessous de la température pour laquelle la dissolution serait saturée.

La sursaturation s'est présentée aussi pour les dissolutions appartenant à la courbe nouvelle pour l'hydrate $CaCl_2.6H_2O$.

Dans ce cas on ne peut plus dire: „qu'une dissolution est sursaturée lorsqu'elle contient plus de sel que la dissolution saturée à la même température"; mais ce cas rentre comme les précédents dans cette difinition modifiée: une dissolution est sursaturée à l'égard d'un certain hydrate, à une température définie, si sa concentration est telle, qu'elle serait en équilibre avec cet hydrate à une température plus élevée.

Cette dernière définition embrasse aussi le cas de la glace dans les dissolutions salines, et fait ressortir l'analogie parfaite de la sursaturation avec la surfusion.

Quelques dissolutions de $CaCl_2$ peuvent être sursaturées à l'égard de deux sels. Telles sont les dissolutions de la concentration: 103—127.5, à l'égard des hydrates à $4\,H_2O$ $\beta$ et $\alpha$; les concentrations 102.7—112.5 en outre à l'égard de $CaCl_2\,.\,6\,H_2O$ (courbe HC); les concentrations 127.5—130 à l'égard des hydrates à $2\,H_2O$ et à $4\,H_2O\,\alpha$. Des exemples de sursaturation multiple ont été cependant observés déjà par M. Loewell dans les hydrates de $Na_2SO_4$, $Na_2CO_3$, $MgSO_4$.

Dans tous ces cas, il reste une partie de la dissolution après l'établissement de l'équilibre avec l'un ou l'autre hydrate.

B. Les phénomènes sont plus compliqués lorsqu'il existe déjà un sel solide dans la dissolution. On peut distinguer:

*a.* Sursaturation à l'égard d'une modification du même hydrate.

Je ne connais jusqu'ici que deux exemples, étudiés par

par M. Loewel [1]): les deux hydrates à 7 $H_2O$ de $Na_2CO_3$ et de $MgSO_4$, dont l'un est le plus stable et le moins soluble. L'hydrate à 7 $H_2O$ le plus stable de $Na_2CO_3$ est encore instable à l'égard de $Na_2CO_3 . 10 H_2O$.

L'exemple nouveau des deux hydrates $CaCl_2 . 4 H_2O$ montre cette même particularité au-dessous de 29°.8, lorsque la dissolution de l'hydrate $\alpha$ est encore sursaturée à l'égard de $CaCl_2 . 6 H_2O$.

*b.* Sursaturation à l'égard d'un hydrate inférieur.

Un tel cas ne peut se présenter qu'à des températures plus élevées que la température de transformation.

J'ai déjà fait remarquer (voyez p. 15), que des exemples d'un tel retard de transformation sont fort rares [2]). Le sel $CaCl_2 . 6 H_2O$ est un nouvel exemple, facile a réaliser. Ici comme dans le cas *a*, l'hydrate présent disparaît totalement lorsque la sursaturation cesse.

*c.* Sursaturation à l'égard d'un hydrate supérieur.

Dans cette catégorie se rangent la plupart des exemples connus. Ils se présentent à des températures inférieures à celle du point de transformation de l'hydrate inférieur en hydrate supérieur. De tels retards dans une transformation, qui s'accomplit avec gain de chaleur, ne sont pas rares. Le chlorure de calcium en donne des exemples nouveaux. La transformation de $CaCl_2 . 2 H_2O$ au sein de la dissolution en $CaCl_2 . 4 H_2O\alpha$ est retardée de 45° à ± 35°; celle de $CaCl_2 . 4 H_2O\ \alpha$ en $CaCl_2 . 6 H_2O$ de 29.°8 à ± 20°.

Dans ce cas l'hydrate présent ne disparaît pas toujours entièrement lorsque la sursaturation cesse. S'il y en a quantité suffisante, ce n'est pas lui, mais la dissolution qui disparaît totalement.

---

1) Ann. Chem. Phys. [3] 33, 334 et 43, 405.

2) Il semble qu'un tel retard ait lieu plus facilement si la transformation s'accomplit entre deux modifications solides. Ainsi la température de fusion du soufre rhombique peut être observée facilement, nonobstant qu'il se trouve 17° au-dessus de la température, où la transformation en soufre monosymétrique eut du avoir lieu.

*d.* Sursaturation qui finit toujours en solidification totale. C'est le cas avec les dissolutions contenant $CaCl_2 . 4 H_2O\beta$ au-dessous de 29°.2, sursaturées à l'égard de $CaCl_2 . 6 H_2O$. De tels cas ne peuvent se présenter qu'au dessous d'un point de rencontre pour les courbes de solubilité de deux hydrates, dont l'une est descendante, l'autre ascendante. Le phénomène est réciproque, si les courbes peuvent être toutes deux prolongées au-dessous du point de rencontre. On ne connaissait pas d'exemples pour les hydrates salins jusqu'ici, parce qu'on n'avait pas observé des dissolutions plus concentrées que l'hydrate solide.

Si l'on considère la glace dans les dissolutions salines comme hydrate (p. 26), le même cas peut se présenter au-dessous du point cryohydratique; aussi il y a quelques observations de liquides sursaturés de glace et d'hydrate salin au-dessous de ce point [1]).

Je puis recommander le chlorure de calcium comme un sel fort propre à la démonstration de tous ces cas de sursaturation. Le dissolutions de la concentration nécessaire sont facile à préparer, et l'on voit se présenter rarement la cristallisation spontanée, parce que tous les hydrates sont déliquescents et disparaissent donc dans les parties des flacons, exposées à l'air; tandis que, pour la plupart des sels en usage pour la démonstration de ces phénomènes, un ou plusieurs hydrates prennent naissance par dessiccation et fournissent ainsi des germes actifs.

5. Les phénomènes de la sursaturation, surtout la sursaturation multiple, et la possibilité de l'équilibre entre un hydrate et des dissolutions renfermant moins d'eau que celui-ci, fournissent encore un argument puissant contre la théorie qu'un hydrate se dissout comme tel.

Si l'on demande cependant de quelle manière faut-il se

---

1) De Coppet, Ann. Chim. Phys. [4] 23, 373.

représenter l'équilibre du sel dans la dissolution, — la réponse reste encore incomplète.

Loewel à la fin de ses recherches parvint à la conception, que les sels abandonnent toute leur eau de cristallisation en se dissolvant, et qu'ainsi la dissolution contient le sel anhydre. Nicol avait repris cette vue dans les derniers temps, mais il n'a pu la soutenir dans une discussion fort intéressante sur la nature de la dissolution [1]; plusieurs faits indiquant l'existence de quelque lien entre les molécules du sel et du dissolvant. Il a donc modifié son opinion dans ce sens: que la quantité entière de l'eau est occupée de la même manière par les molécules du sel dissous; opinion qui concorde avec celle de Mulder, qui envisageait la dissolution en son entier comme combinaison.

Je crois cependant qu'à ce moment il n'est pas possible de décider si toutes les molécules du sel sont occupées de la même manière par les molécules d'eau, ou bien s'il existe des complexes différents, dont le nombre et la composition varient avec la concentration et la température. La dernière hypothèse me semble la plus plausible.

Nous ne pouvons aller plus loin que l'énoncé: la constitution du sel dissous diffère de celle du sel anhydre aussi bien que de tous les hydrates qui peuvent s'y former à une température quelconque [2] — et, la quantité entière de l'eau est occupée par le sel d'une manière ou d'autre.

---

1) Chemic. News, 54, 181, 191 et 56, 162, 191.

2) Une telle conception a été émise un moment par M. Loewel (Ann. Chim. Phys. [3] 49, 56); mais il n'a pas osé y persister.

## CHAPITRE III.

### Tensions de différents systèmes composés de $CaCl_2$ et de $H_2O$.

On peut déterminer les tensions de vapeur de trois sortes de systèmes: dissolutions diluées, dissolutions saturées, hydrates secs. Sur les tensions de dissolutions diluées de $CaCl_2$ nous possédons quelques observations de M.M. Wüllner [1]), Tammann [2]), v. Emden [3]), Bremer [4]).

Sur les tensions de dissolutions saturées il n'y a pas d'observations, non plus que pour celles de $CaCl_2$ et pour tout autre sel. Sur les tensions de $CaCl_2$ à différents degrés d'hydratation à l'état sec, on possède les observations de M.M. Müller-Erzbach [5]) et Lescoeur [6]), qui sont soit insuffisantes, soit mal interprêtées; comme je veux le démontrer à la fin de ce chapitre.

J'ai mesuré les tensions de la plupart des hydrates, décrits dans le chapitre I, aussi bien à l'état sec que dans leurs dissolutions saturées, dans l'intervalle de — 15° jusqu'à + 205°. En passant j'ai pu faire quelques observations sur les tensions de dissolutions non saturées mais de concentration forte, à des températures élevées. Les circonstances variées de ces expériences ont exigé l'usage de différents appareils.

---

1) Poggend. Annalen 110, 574.
2) Wiedem. „ 24, 523 et Mém. Acad. Petersbourg, T. 35, N°. 9. 107.
3) „ „ 31, 145.
4) Ce Rec. VI, 136.
5) Wiedem. Annalen 27, 624.
6) Compt. Rend. 92, 1158.

1. Une première série d'expériences a été faite avec l'appareil représenté par la fig. 5.

Il consiste en deux parties liées par un tube en caoutchouc. Dans la boule *a* de la partie I fut versé une quantité de $CaCl_2 \approx 6\ H_2O$ montant à 7 gr. environ, et dont le poids fut déterminé par la pesée de l'appareil I. Ensuite une quantité de mercure fut versée dans le tube *b*, de sorte que le tube en U était rempli jusqu'à la petite boule *c*. L'appareil fut alors chauffé dans un bain de glycérine en y conduisant un courant d'air pour vaporiser une partie de l'eau, jusqu'à ce que la concentration devînt $\pm$ 320 p. de $CaCl_2$ sur 100 p. d'eau.

La courbe LM fig. 1 fait voir qu'une masse de cette composition pourra donner une dissolution saturée de $CaCl_2 . H_2O$ jusqu'à 215° environ. La vaporisation accomplie, je fis descendre par *d* un petit thermomètre marquant 150°—215° et divisé en 0°.2. Alors le tube *d* fut étiré et fermé à la lampe, et le tube *b* également, après l'avoir percé par le bouchon en caoutchouc B. Le bouchon fut adapté au manteau A, et l'appareil fut chauffé dans la vapeur du salicylate de methyle jusqu'à fusion complète de la masse en *a* pour la rendre homogène. Le thermomètre enfonçait dans la boule.

En se refroidissant la masse devint, au-dessous de 175°, un mélange solide de $CaCl_2 . H_2O$ et de $CaCl_2 . 2\ H_2O$, parce qu'elle contient moins de $2\ H_2O$.

Le manteau enlevé, les extrémités *d* et *e* furent ouvertes de nouveau et le tube *b* lié au moyen d'un tube en caoutchouc à un robinet à trois voies, qui le mit en communication avec un manomètre à réservoir mobile.

Ce tube permet d'agiter l'appareil I, circonstance favorable pour l'établissement de l'équilibre.

Il s'agissait maintenant d'éliminer l'air de l'appareil I tout en conservant la communication avec le manomètre. A cet effet l'air est d'abord expulsé du tube manométrique à travers le robinet à trois voies. L'extrémité *d* est lié à une pompe à mercure et à mesure que l'air est éloigné de *a d* on ouvre lentement le robinet pour faire communiquer *b* avec le vide dans le tube manométrique, de sorte que la colonne de mercure au-dessous de *c* reste en équilibre. Aussitôt qu'un vide aussi complet que possible s'est établi en *a d*, on ferme *d* à la lampe et également le robinet.

L'appareil est maintenant prêt pour commencer les déterminations

des tensions. Pour ce but l'appareil I est chauffé dans le manteau dans la vapeur d'un des liquides, recommandés par M. RAMSAY [1]) qui mettent en état d'obtenir une série de températures entre 0° et 360°, en les faisant bouillir à différentes pressions. A cet effet le tube C [2]) conduit à son tour à la pompe à mercure ou à l'eau. Toute la partie de l'appareil, dans laquelle peut se répandre la vapeur d'eau, ayant une température uniforme, il ne peut y avoir quelque part condensation. Cette précaution est nécessaire. En exposant une partie de l'appareil à l'air, la température de la boule ne pourrait s'élever que peu de degrés au-dessus de la température ambiante, sans qu'il y eût condensation dans la partie supérieure. La tension qui s'exerce sur le mercure dans le tube en U est mesurée par la tension de l'air dans le manomètre, qu'on règle de sorte que les niveaux du mercure dans les branches du tube en U soient égaux. A cet effet il y a une mesure en verre à miroir derrière le manteau A et derrière le manomètre. J'ai lu les hauteurs du mercure avec une loupe; les tensions observées à des températures élevées n'ayant pas une exactitude plus grande que d'un millimètre.

L'avantage spécial des bains à vapeur consiste dans la grande facilité de maintenir une température quelconque constante à 0°.2 près, aussi longtemps qu'on veut. En employant des liquides bouillant au-dessus de 100°, il n'est pas même nécessaire de pomper continuellement si le réfrigerateur fonctionne bien et qu'on maintienne une même hauteur de flamme [3]).

Un second avantage consiste dans la rapidité avec laquelle on peut opérer un changement de température, soit petit soit grand, en variant la pression. A cet effet il est nécessaire d'avoir un réservoir vide qu'on peut faire communiquer avec le manteau A au moyen d'un robinet, et un autre robinet qui permet l'entrée de l'air. Les tensions des différents liquides données par RAMSAY, indiquent suffisamment la pression qu'il faut établir pour obtenir la température voulue. On ne peut cependant pas s'y fier pour en déduire la température de la boule; car celle-ci dépend un peu de la vitesse de l'échauffement et de la place de la boule dans le manteau. En outre

---

1) Zeitschr. Physik Chemie I, 247, 1887.

2) L'extrémité inférieure de ce tube est recourbée, de sorte que les gouttes condensées s'écoulent le long de la paroi.

3) J'ai entouré la boule du manteau d'un petit étui en gaze de cuivre.

la plupart des liquides usités en dissolvant peu à peu le caoutchouc, changent un peu leurs tensions.

Si l'on a soin que la couche visible de condensation se trouve exactement au-dessous du bouchon, la différence de températures entre les points *a* et *d* n'est qu'insignifiante. Le thermomètre en *a* peut donc aisément être maintenu constant.

Le seul inconvénient des bains à vapeur consiste dans la nécessité de changer de liquide, et d'interrompre ainsi la série d'expériences aux températures élevées. En passant à l'usage d'un liquide à point d'ébullition élevé il faut avoir soin de recommencer l'échauffement à pression fort réduite, afin que tout l'appareil I s'environne dès le commencement des vapeurs, et qu'il n'y aît pas condensation dans la partie supérieure, ce qui causerait presqu'infailliblement la rupture, au moment que les vapeurs chaudes y arriveraient.

Si l'on commence les observations aux températures basses on peut commencer avec une quantité fort petite de l'air dans le tube manométrique, et l'on introduit de temps à autre une nouvelle quantité au moyen du robinet à trois voies, à mesure que la tension dans l'appareil I s'élève. Ici encore une difficulté se présente, si l'on passe rapidement aux températures élevées — comme c'est le fait après changement de liquide dans A. Alors il faut établir dans le manomètre une pression quelconque, qu'on ne peut faire concorder avec la tension de vapeur dans l'appareil I que par plusieurs tatonnements, en ouvrant un moment le robinet pour observer la marche du mercure dans le tube en U. La boule *c* sert à ce moment pour prévenir les changements de niveau trop rapides.

L'usage des liquides recommandés par M. Ramsay est le plus commode aux pressions médiocres, variant p. e. entre 20 et 60 centimètres.

Pour les observations ci-jointes j'ai employé comme liquide le salicylate de méthyle.

Les colonnes de mercure ont eté réduites à 0° et j'ai abstrait la tension du mercure dans l'appareil I.

Composition du contenu de l'appareil: $CaCl_2 . 1.9 H_2O$

| Série I*a*. Equilibre entre $CaCl_2 . H_2O$ $CaCl_2 \times x H_2O$ et vapeur. | | Série I*b*. Equilibre entre $CaCl_2 . H_2O$, $CaCl_2 . 2 H_2O$ et vapeur. | |
|---|---|---|---|
| t. | p. | t. | p. |
| 175°.5 | 842 m.m. | 155° | 438 m.m. |
| 180° | 910 „ | 165° | 607 „ |
| 185° | 1006 „ | 170° | 715 „ |
| 190° | 1114 „ | 175°.5 | 842 „ |
| 195° | 1230 „ | | |
| 200° | 1354 „ | | |
| 205° | 1491 „ | | |

A la température de 205° il y avait encore une quantité de cristaux de $CaCl_2 . H_2O$ dans la dissolution. Les valeurs de la série I*a* sont représentées par la courbe LM fig. 6; celles de le série I*b* par la courbe PL, dont la partie inférieure est construite d'après les valeurs de M. Lescoeur (voir p. 55).

2. Pour la deuxième série d'observations l'appareil I fut ouvert; une quantité d'eau calculé y fut ajoutée de sorte que la quantité d'eau différait fort peu de $2 H_2O$, étant pourtant un peu plus grande. Par échauffement préalable de l'appareil I fermé, cette quantité d'eau fut répartie uniformément, l'appareil vidé d'air et mis en communication avec le manomètre, comme j'ai décrit.

J'obtins maintenant un système de $CaCl_2 . 2 H_2O$ et une petite quantité de dissolution, de sorte que les cristaux ne disparurent qu'au voisinage de leur point de transformation. Après disparition je déterminai encore les tensions du liquide non saturé. A cette occasion ce liquide pouvait être refroidi de ± 15° au-dessous de sa température de saturation sans cristallisation.

Composition du contenu de l'appareil: $CaCl_2 . 2.2 H_2O$.

| Série II*a*. | | Série II*b*. | |
|---|---|---|---|
| Equilibre entre $CaCl_2 . 2 H_2O$, $CaCl_2 \approx x H_2O$ et vapeur. | | Equilibre entre $CaCl_2 \approx 2.2 H_2O$ et vapeur. | |
| t. | p. | t. | p. |
| 174° | 841 m.m. | 190° | 1310 m.m. |
| 172° | 840 „ | 180° | 980 „ |
| 170° | 834 „ | 170° | 751 „ |
| 165° | 790 „ | 165° | 651 „ |
| 160° | 744 „ | 160° | 570 „ |
| 155° | 680 „ | | |

Les premières valeurs sont représentées par une partie de la courbe KL; les valeurs de la seconde série par la courbe RS dont la partie inférieure représente l'état labile de la dissolution sursaturée.

Cette courbe coupant la courbe KL à 174°.5, on déduit de la courbe de solubilité pour $CaCl_2 . 2 H_2O$ (fig. 1) que la concentration du liquide a été de ± 280 parties = $CaCl_2 \approx 2.2 H_2O$.

On déduit de la courbe RS que le point d'ébullition de ce liquide est 171°, température qui correspond encore à la partie sursaturée (voyez la note p. 21).

3. Pour la troisième série d'observations j'introduisis de nouveau une quantité d'eau, de sorte que les cristaux de $CaCl_2 . 2 H_2O$ disparurent alors déjà á 141°. Les tensions de la dissolution saturée furent déterminées de 90°—140°; celles de la dissolution seule, de 150° a 135°. Au-dessous de cette dernière température la cristallisation commença.

Le thermomètre de l'appareil fut remplacé par un autre pour l'intervalle de 80°—155°. Le liquide employé dans A était alors la benzine monobromée.

Composition du contenu de l'appareil: $CaCl_2 . 3.2 H_2O$.

| Série III*a*. Equilibre entre $CaCl_2 . 2 H_2O$ $CaCl_2 \approx x H_2O$ et vapeur. | | Série III*b*. Equilibre entre $CaCl_2 \approx 3.2 H_2O$ et vapeur. | |
|---|---|---|---|
| t. | p. | t. | p. |
| 140° | 497 m.m. | 150° | 682 m.m. |
| 135° | 435 „ | 140° | 492 „ |
| 125° | 326 „ | 135° | 420 „ |
| 110° | 204 „ | | |
| 100° | 145 „ | | |
| 90° | 100 „ | | |

Les premières valeurs sont représentées de nouveau par une partie de la courbe KL; celles de la série III*b* par la courbe TU qui coupe la première à 141°. On déduit de la courbe de solubilité fig. 1, qu'à 141° la dissolution saturée contient 192.5 parties de $CaCl_2$.

4. Pour la quatrième série d'observations j'ai de nouveau introduit de l'eau, jusqu'à ce que les cristaux de $CaCl_2 . 2 H_2O$ disparurent à 100° environ. J'ai remplacé le thermomètre par un autre à l'intervalle de 40°—100°, et j'ai chauffé dans la vapeur d'eau.

Les tensions s'étant abaissées jusqu'à 100 m.m. environ, il devint possible de les mesurer directement par un manomètre clos. A cet effet le tube *b* fut coupé au-dessous du bouchon B, et fermé à la lampe. Il avait alors une longueur de 20 c.m. et fut rempli de mercure bouillant. L'air de l'appareil étant éloigné par la pompe, le tube *d* fut fermé et soudé à une baguette en verre, qui passa par le trou du bouchon. La position de l'appareil fut réglée de sorte que les deux branches du manomètre se trouvaient à petite distance de la paroi du manteau. La règle divisée fut placée ce façon que les images des deux colonnes de mercure se trouvaient tout proches l'un de l'autre. La lecture horizontale au moyen de la loupe s'obtient aisément en utilisant les deux images fournis par les faces de

devant et de derrière de la mesure verticale. La faute des deux lectures ne monte pas à 0.5. m.m. de cette manière.

Il va sans dire, que les hauteurs ont été corrigées pour la température de 0°.

Composition du contenu de l'appareil: $CaCl_2 . 3.9\ H_2O$.

| Série IV*a*. Equilibre entre $CaCl_2 . 2\ H_2O$, $CaCl_2 \approx x\ H_2O$ et vapeur. | | Série IV*b*. Equilibre entre $CaCl_2 \approx 3.9\ H_2O$, et vapeur. | |
|---|---|---|---|
| t. | p. | t. | p. |
| 90° | 100 m.m. | 100° | 152 m.m. |
| 85° | 82.5 „ | 95° | 114 „ |
| 80° | 66.5 „ | 90° | 90 „ |
| 75° | 54 „ | | |
| 70° | 43 „ | | |
| 65° | 34 „ | | |
| 60° | 26.5 „ | | |
| 55° | 20.5 „ | | |
| 50° | 15.5 „ | | |
| 45° | 11.5 „ | | |
| 40° | 8.5 „ | | |

Les valeurs de la série IV*a* sont représentées par une partie de la courbe KL; celles de la série IV*b* par la courbe VW. Les deux courbes se coupent à 97°.5; ce qui donne pour la concentration du liquide (voir fig. 1) 138 parties de $CaCl_2$ ou $CaCl_2 \approx 3.9\ H_2O$.

5. Les dernières expériences ayant fait connaître les tensions jusqu'à la fin de la courbe pour les dissolutions saturées de $CaCl_2 . 2\ H_2O$, il restait à déterminer plusieurs courbes de tensions pour les différents systèmes qui peuvent exister au-dessous de 45°. Pour augmenter l'exactitude de ces tensions qui sont fort petites, j'ai remplacé le mercure du manomètre par un liquide plus léger, et je me suis servi d'un appareil analogue à celui de M. Frowein [1]).

1) Voyez: Zeits. Physik. Chemie 1, 10.

Au lieu de l'huile d'olive je me suis servi de la naphtaline monobromée, liquide bouillant à 280° [1]), dont les tensions à des températures au-dessous de 40° sont négligeables, et qui, comparé à l'huile, présente l'avantage qu'on peut facilement le priver d'air par l'ébullition dans le vide et qu'il ne se décompose pas. Les tensions étant plus petites que celles de l'eau pure à la température ambiante (± 20), il n'était plus nécessaire d'employer le bain de vapeur. Je mettais la boule et une partie de la tige dans un bain d'eau [2]), tandis que le manomètre se trouvait au-dehors, à une température presque constante de 20°.

A cette température la densité du bromure comparée à celle du mercure à 0°, était de 0.108. La lecture se faisait tout comme pour la série IV. L'incertitude dans la colonne de bromure mesurée n'étant pas plus grande que de 0.5 m.m., celle de la pression calculé en m.m. de mercure ne monte qu'à 0.05 m.m. Cependant les valeurs absolues des tensious observées sont beaucoup moins certaines. Même dans les systèmes qui contiennent une phase liquide, on peut observer des écarts de 1 à 2 m.m. d'huile entre plusieurs observations. Pour les systèmes solides ces écarts peuvent monter à 5 m.m. et dessus. Cela tient à ce qu'on ne peut obtenir un mélange uniforme de deux hydrates de $CaCl_2$, qu'en refroidissant un système d'un hydrate et de sa dissolution au-dessous de son point de transformation. Même en agitant fortement pendant la solidification, on n'obtient alors qu'une surface relativement petite; et il résulte des expériences de M. Frowein, qu'on n'obtient pour les tensions des sels secs des valeurs un peu exactes, qu'en ayant soin d'introduire dans l'appareil un mélange intime des deux hydrates en forme de poudre. Or, on ne peut satisfaire à cette condition à cause de la déliquescence des hydrates de $CaCl_2$. Les tensions des systèmes solides dans les séries suivantes ne sont donc qu'approximatives.

L'incertitude dans les tensions des systèmes en partie liquides ne dépend que de la petite quantité d'air, qui peut être restée dans l'appareil. Pour en tenir compte, j'ai toujours refroidi à la fin de l'expérience la boule de l'appareil à une température de — 35°, à laquelle les tensions de la vapeur des différents systèmes peuvent être estimées à peu près nulles; et j'ai corrigé les hauteurs mesurées en

---

1) C'est un des liquides de la série de M. Ramsay.

2) Le thermomètre dans la boule n'était plus nécessaire alors.

prenant la position du liquide à ce moment comme point de départ, correspondant à une pression nulle.

La série V des observations ayant pour but de déterminer les tensions du système de $CaCl_2 . 2 H_2O$ et de $CaCl_2 . 4 H_2O\,\alpha$, j'ai mis dans la boule un liquide, qui à 110° renfermait encore des cristaux à $2 H_2O$, et qui contenait donc moins de $4 H_2O$; de sorte qu'à 45°.3 la transformation (p. 13):

$$CaCl_2 . 2 H_2O + 2.74 (CaCl_2 \approx 4.73 H_2O) = 3.74 (CaCl_2 . 4 H_2O\alpha)$$

finit par la disparition du liquide, et non des cristaux à $2H_2O$.

La formation des cristaux à $4 H_2O\,\alpha$ fut provoquée en y jetant un cristal. Après l'élimination de l'air, je chauffai encore une fois à 45°.3 pour rendre la masse homogène, en ayant soin que les derniers cristaux à $4 H_2O\,\alpha$ ne disparussent pas.

Pour la comparaison avec les valeurs de la série IV*a* je déterminai à la fin encore quelques tensions pour les dissolutions saturées de l'hydrate à $2 H_2O$ au-dessus de 45°. En abaissant ensuite la température, les cristaux à $4 H_2O\,\alpha$ ne revinrent plus et ainsi la valeur de 40° pouvait être mesurée.

Composition du contenu de l'appareil: $CaCl_2 . 3.6 H_2O$.

| Série V*a*. Equilibre entre $CaCl_2 . 2 H_2O$, $CaCl_2 . 4 H_2O\,\alpha$ et vapeur. | | | | Série V*b*. Equilibre entre $CaCl_2 . 2 H_2O$, $CaCl_2 \approx x H_2O$ et vapeur. | |
|---|---|---|---|---|---|
| t. | p. | t. | p. | t. | p. |
| —15° | 0.108×1.5mm. | 30° | 0.108×43 mm. | 55° | 0.108×185 mm. |
| 0° | „ 5.5 „ | 35° | „ 58 „ | 50° | „ 144 „ |
| 10° | „ 11.5 „ | 40° | „ 79 „ | 45°.3 | „ 109 „ |
| 20° | „ 23 „ | | | | |
| 25° | „ 31.5 „ | 45°.3 | „ 109 „ | 40° | „ 80 „ |

Les valeurs de V*b*, réduites en m.m. de mercure sont concordantes avec les valeurs de la série IV*a*. L'échelle de la fig. 6 est cependant trop petite pour les tensions minimes aux températures inférieures à 50°. J'ai donc représenté

les tensions non réduites de cette série et de toutes les suivantes dans la fig. 7. La courbe FK représente la série V*b*, la courbe NK la série V*a*.

J'ai fait plusieurs tentatives pour déterminer les tensions du système: $CaCl_2 . 2 H_2O + CaCl_2 . 4 H_2O$ $\beta$ + vapeur, en refroidissant le système: $CaCl_2 . 2 H_2O + CaCl_2 \approx x H_2O +$ vapeur: au-dessous de 38°.4; mais l'hydrate $\beta$ se transformant toujours en $\alpha$ avant que l'équilibre de la vapeur se soit établi, je n'y ai pas réussi.

6. L'appareil étant ouvert, une nouvelle quantité d'eau fut introduite, jusqu'à ce que les cristaux de $CaCl_2 . 2 H_2O$ disparurent à 50°, d'oû l'on conclut que la composition de la masse était: $CaCl_2 . 4.65 H_2O$. En refroidissant au-dessous de 45°.3, un cristal à $4 H_2O$ $\alpha$ y fut semé.

La masse contenant plus de $4 H_2O$, les cristaux à $2 H_2O$ disparurent entièrement et il en résulta une dissolution saturée de $CaCl_2 . 4 H_2O$ $\alpha$. L'appareil fut privé d'air et fermé. Par refroidissement à 15° environ les cristaux à $6 H_2O$ se formaient, et la masse totale contenant $4.65 H_2O$, elle se solidifia entièrement en un mélange des cristaux à $6 H_2O$ et à $4 H_2O$ $\alpha$. Les tensions de ce mélange sec furent déterminées jusqu'à 29°.8. A cette température les cristaux à $6 H_2O$ disparurent. Les tensions de la dissolution saturée des cristaux à $4 H_2O$ $\alpha$ furent déterminées de 29°.8—45°.3.

Au-dessus de cette température les cristaux $\alpha$ ayant disparu, ils ne revenaient plus en refroidissant, mais à 38° les cristaux $CaCl_2 . 4 H_2O$ $\beta$. Les tensions de leurs dissolutions saturées furent déterminées de 38° à 20°. Au-dessous de cette température les cristaux à $6H_2O$ se présentaient, et il y avait solidification entière en un mélange de $CaCl_2 . 6 H_2O$ et $CaCl_2 . 4 H_2O$ $\beta$. Les tensions de ce mélange furent déterminées dès la plus haute température possible: 29°2. Arrivé à — 15°, j'observai après un quart d'heure un commencement de transformation dans la masse solide, sautant aux yeux par un changement dans la réflection de la lumière.

Elle se propagea lentement à travers toute la masse. C'était la transformation des cristaux $\beta$ en $\alpha$, car, la transformation accomplie, la masse entra en fusion partielle à 45°.3.

Composition du contenu de l'appareil: $CaCl_2 . 4.65\ H_2O$.

Série VI*a*.

Equilibre entre $CaCl_2 . 6\ H_2O$, $CaCl_2 . 4\ H_2O\ \alpha$ et vapeur.

| t. | p. |
|---|---|
| —15° | 0.108 × 2.5 mm. |
| 0° | „ 8.5 „ |
| 10° | „ 17.5 „ |
| 20° | „ 35 „ |
| 25° | „ 47 „ |
| 29°.8 | „ 63 „ |

Série VI*b*.

Equilibre entre $CaCl_2 . 4\ H_2O\ \alpha$, $CaCl_2 \approx x\ H_2O$ et vapeur.

| t. | p. |
|---|---|
| 30° | 0.108 × 65 mm. |
| 35° | „ 80 „ |
| 40° | „ 96 „ |
| 45°.3 | „ 108 „ |

Série VI*c*.

Equilibre entre $CaCl_2 . 4\ H_2O\ \beta$. $CaCl_2 \approx x\ H_2O$ et vapeur.

| t. | p. |
|---|---|
| 38°.4 | 0.108 × 73 mm. |
| 35° | „ 66 „ |
| 30° | „ 54 „ |
| 25° | „ 43 „ |
| 20° | „ 33 „ |

Série VI*d*.

Equilibre entre $CaCl_2 . 6\ H_2O$, $CaCl_2 . 4\ H_2O\ \beta$ et vapeur.

| t. | p. |
|---|---|
| 29°.2 | 0.108 × 52.5 mm. |
| 25° | „ 40 „ |
| 20° | „ 29 „ |
| 10° | „ 15 „ |
| 0° | „ 7 „ |
| —15° | „ 2 „ |

Les valeurs de VI*a* sont représentées par la courbe IH; celles de VI*b* par la partie HK de la courbe GHK; celles de VI*c* par la courbe FDE; celles de VI*d* par la courbe JD.

7. Pour la septième série d'observations je remplis la boule à moitié de cristaux de $CaCl_2 . 6\ H_2O$ avec une petite quantité d'eau; de sorte que ces cristaux pouvaient exister jusqu'au voisinage de leur point de fusion. Je les fis fondre et j'introduisis un cristal à $4\ H_2O\ \alpha$; après quoi

l'appareil fut privé d'air et fermé. Les cristaux à $4\,H_2O\,\alpha$ subsistaient jusqu'à 15°, de sorte que je pouvais déterminer les tensions de leur dissolution saturée au-dessous de 30° (équilibre labile).

A 15° il y avait cristallisation de $CaCl_2 . 6\,H_2O$ ; les cristaux à $4\,H_2O\,\alpha$ disparurent totalement et il résulta nne masse un peu humide du nouvel hydrate. Les tensions purent être déterminées jusqu'à 29°.5, la quantité de la dissolution augmentant continuellement. Au-delà de cette température tout devint liquide.

Composition du contenu de l'appareil : $CaCl_2 . 6.4\,H_2O$.

Série VII*a*.
Equilibre
entre $CaCl_2 . 4\,H_2O\,\alpha$,
$CaCl_2 \approx x H_2O$ et vapeur.

Série VII*b*.
Equilibre entre $CaCl_2\,6\,H_2O$,
$CaCl_2 \approx x\,H_2O$ et vapeur.

| t. | p. | t. | p. | t. | p. |
|---|---|---|---|---|---|
| 29° | 0.108 × 62.5 mm. | —15° | 0.108 × 6 mm. | 27° | 0.108 × 64 mm. |
| 25° | „ 53 „ | 0° | „ 18 „ | 28° | „ 64.5 „ |
| 20° | „ 43 „ | 10° | „ 32 „ | 28°.5 | „ 65 „ |
| 15° | „ 34 „ | 20° | „ 52 „ | 29° | „ 64.5 „ |
| | | 25° | „ 6 2 „ | 29°.5 | „ 64 „ |

Les valeurs de la série VII*a* sont représentées par la courbe HG; celles de VII*b* par la courbe BH. Dans les figures 7 et 1 les courbes correspondantes ont été désignées par les mêmes signes. J'ai joint dans la fig. 7 les points H et D par la courbe HCD, en tenant compte du fait que le point C doit être situé à 30°.2. Il fut impossible de mesurer ces tensions à cause de la petitesse de l'intervalle des températures et des concentrations entre H et C. J'ai indiqué encore dans la fig. 7 les tensions de la glace sur la même échelle que les autres courbes par AB. Cette courbe représente aussi les tensions du système de glace, dissolution de $CaCl_2$ et vapeur; elle devrait rencontrer la courbe HB prolongée à — 55°. La tension à ce point sera peu différente

de zéro. On ne peut plus mesurer ces petites tensions directement.

Les courbes, qui sont restées encore entièrement inconnues, sont: celle pour l'équilibre de $CaCl_2 . 4 H_2O$ $\beta$, $CaCl_2 . 2 H_2O$ et vapeur, finissant au point F, celle pour l'équilibre de $CaCl_2 . H_2O$, $CaCl_2$ et vapeur, finissant à 260° environ, et celle pour les dissolutions saturées de $CaCl_2$ anhydre, commençant à cette même température. L'étendue de ce travail m'a fait renoncer à l'étude des deux dernières, d'autant plus que la première ne présente aucun intérêt spécial, et que les particularités de la dernière courbe se retrouveront dans d'autres sels anhydres, qui pourront être étudiés sous des conditions de température et de pression plus facile à réaliser.

8. Expériences de M.M. Müller-Erzbach et Lescoeur.

M. Müller-Erzbach à déterminé à 16° les tensions relatives d'une dissolution saturée de $CaCl_2 . 6 H_2O$ et puis de plusieurs sels secs à différents degrés d'hydratation. Il trouve qu'il a y un changement brusque dans ces dernières tensions, après la perte de 2, 4, 5 molécules d'eau. Il trouve pour ces tensions relatives: $\frac{p}{\pi}$ ($\pi$ étant la tension de l'eau à 16°): 0.34, 0.12, 0.08, 0.012.

C'est seulement la première valeur qui s'accorde avec mes expériences; la tension à 16° pour la dissolution saturée empruntée à la courbe BH étant de $0.108 \times 43$ m.m., je trouve $\frac{p}{\pi} = \frac{4.644}{13.51} = 0.344$.

Pour les systèmes secs, contenant moins de $6 H_2O$, il reste incertain si M. Müller-Erzbach a observé les tensions correspondantes à la courbe IH ou bien à la courbe JD de fig. 7. Je déduis pour la température de 16°: $\frac{p}{\pi} = 0.22$ ou 0.18, deux valeurs beaucoup plus élevées que 0.12. La valeur déduite de la courbe NK à 16° est égale à 0.14

contre 0.08 chez M. Müller-Erzbach. La courbe LP fig. 6 n'a pas été prolongée à des températures assez basses pour faire une comparaison. Le chlorure de calcium est sans doute un des sels les moins propres à mesurer les tensions des hydrates solides, par la petitesse des tensions et la lenteur avec laquelle ils se mettent en équilibre avec la vapeur d'eau. Aussi je ne donne mes valeurs pour les tensions des systèmes secs que comme une première approximation. Je ne veux donc insister sur les écarts.

La méthode de M. Müller-Erzbach n'a qu'une valeur qualitative [1]), pour découvrir les différents degrés d'hydratation dans les hydrates solides. Encore-je crois qu'on réussit beaucoup plus vite en étudiant la conduite de la dissolution saturée; cette méthode faisant également connaître les hydrates labiles, et les limites de l'existence des différents hydrates (voir Chapitre II).

Quant aux expériences de M. Lescoeur, elles ont reçu pour la plupart une interprétation fausse, faute d'attention à la nature du système dont la tension fut mesurée. En opérant à 100° M. Lescoeur observa: 1°. que les tensions du système $CaCl_2 . n H_2O$ diminuaient continuellement en diminuant les valeurs de n, tant qu'elles furent émises par la dissolution; 2°. que la tension restait constante à 132 m.m. pour les valeurs de n comprises entre 4 et 2, le système étant solide; 3°. que la tension restait constante à 60 m.m. pour les valeurs de n entre 2 et 1 (système solide). L'auteur conclut à l'existence des hydrates à $4 H_2O$ et $2 H_2O$ à 100° [2]).

Or-l'auteur a été dupe d'une coïncidence fortuite, savoir que la composition du liquide saturé de $CaCl_2 . 2 H_2O$ (courbe KL fig. 1) est à 100° assez près: $CaCl_2 \approx 4 H_2O$. Aussitôt que la teneur en eau s'abaisse au-dessous de 4 molécules,

---

1) Voir la critique de M. Schulze: Wiedem. Annalen 31, 204 et 32, 329.

2) Dans sa publication récente (Recherches sur la dissociation des hydrates salins, page 69) l'auteur n'admet plus l'hydrate à $4 H_2O$, et il rectifie ses observations en ce sens, que le système qui contenait de 2 à 4 mol. de $H_2O$ était partiellement solide.

la dissolution va déposer l'hydrate à $2\,H_2O$. L'auteur aurait du observer que c'est dès ce moment que la tension constante s'établit; qui ne peut diminuer avant que la dernière quantité de la dissolution ait disparu, c'est-à-dire au moment que la composition est devenue exactement $2\,H_2O$. La tension constante de 132 m.m. appartient donc à l'équilibre: $CaCl_2 . 2\,H_2O$, $CaCl_2 \approx x\,H_2O$, vapeur: elle coincide à peu près avec la valeur de la courbe KL fig. 6 (145 m.m.). Le système ne devient donc solide qu'au dernier moment que la tension de 132 m.m. est exercée, et cette tension n'appartient nullement à un hydrate à $4\,H_2O$, qui ne peut exister au-dessus de 45°.3 en présence de vapeur.

La seconde tension observée (60 m.m.) appartient à la courbe PL fig. 6 pour l'équilibre des hydrates à $2\,H_2O$ et à $H_2O$ avec la vapeur, dont j'ai déterminé la partie supérieure (page 44).

Les observations de l'auteur à 78° et 65° reçoivent la même interprétation. Elles ne peuvent appartenir qu'aux courbes KL ou PL. Aussi les premières ne diffèrent que peu des valeurs que j'ai obtenues pour les dissolutions saturées de $CaCl_2 . 2\,H_2O$.

| | 78° | 65° |
|---|---|---|
| Lescoeur . . . . | 57 m.m. | 32 m.m. |
| Roozeboom . . . . | 61 „ | 32 „ |

M. Lescoeur aurait pu trouver qu'à ces températures les tensions deviennent déjà constantes pour les valeurs de n: 4.3 et 4.4. Quant à l'observation faite à 36°, il reste entièrement incertain quel était le système qui aît produit la tension. Selon la quantité de l'eau on pourra observer une tension appartenant à HK, DF, NK ou PL. A 129° l'auteur n'observa des tensions constantes que pour des valeurs de n plus petites que 2. Cette observation ne peut pas être vraie. Le système de la dissolution saturée de $CaCl_2 . 2\,H_2O$ existe encore à cette température, et la composition du liquide étant de $CaCl_2 \approx 3.4\,H_2O$, la tension devrait devenir constante déjà pour les valeurs de n entre 3.4 et 2 (courbe KL) et ensuite entre 2 et 1 (courbe PL).

Les conclusions de M. Lescoeur sont réfutées aisément par l'inspection des courbes de tensions déduites de mes expériences

### 9. Forme de la courbe des dissolutions saturées.

Parmi les courbes étudiées, la catégorie des courbes des tensions des dissolutions saturées présente un intérêt spécial.

L'application d'une formule de M. v. d. Waals pour l'équilibre d'un corps solide, un liquide et une vapeur, composés de deux corps, m'avait conduit à ce résultat [1]: que la courbe des tensions d'équilibre entre ces trois phases se compose de plusieurs branches, qui sont représentées dans la figure 8 par DC, CO et OB. C représente la tension au point de fusion de la phase solide; O le point de la plus grande tension. Les branches I et II furent rencontrées dans l'étude des hydrates de gaz, la branche III dans l'étude des combinaisons de $AzH_4Br$ avec $AzH_3$.

Récemment M. Stortenbeker [2]) rencontra encore ces trois branches dans l'étude des tensions des différents systèmes composés de chlore et d'iode; mais aucun système n'était connu jusqu'à présent qui faisait voir les trois branches en même temps, et l'on n'avait pu vérifier encore la condition théorique, qui détermine le maximum de tension au point O.

Pour les systèmes composés d'un sel hydraté, de sa dissolution aqueuse, et de la vapeur d'eau, j'avais indiqué déjà que ce serait d'ordinaire une partie de la troisième branche de la courbe générale, qu'on rencontrerait dans l'étude de leurs tensions [3]). On n'a en effet qu'à comparer les hydrates de gaz avec les sels hydratés.

Pour les hydrates de gaz les courbes *ab—cd* fig. 8 repré-

---

1) Voir mon mémoire: ce Rec. V, 335—413. 1886.

2) Ce Rec. VII, 184—194. 1888.

3) Rec. V, 406.

sentent les tensions des liquides à concentration constante, dont la quantité de gaz s'accroit de *ab* à *cd*. La courbe qui finit en C, est la courbe pour l'hydrate fondu; les courbes inférieures représentent des dissolutions moins riches en gaz, les courbes supérieures des liquides plus riches en gaz que l'hydrate. Or, l'élément gazeux dont la teusion soit mesurée est pour les sels hydratés l'eau, et si nous comparons un hydrate de gaz tel que $HBr . 2 H_2O$ à un sel hydraté tel que $6 H_2O . CaCl_2$, il faut comparer: HCl avec $H_2O$, et $H_2O$ avec $CaCl_2$. Si la courbe générale de l'équilibre d'un sel hydraté est exprimée aussi par DCOB, les branches CO et et OB correspondent à des dissolutions saturées contenant plus d'eau que l'hydrate salin, et la quantité d'eau diminue (ou le sel s'accroît) de B à C. Ce sont les dissolutions connues jusqu'ici; et j'attendais que dans la plupart des cas il existerait seulement la troisième branche BO de la courbe générale, parce qu'on ne peut pas observer pour la plupart des hydrates le point de fusion C.

Examinons maintenant les formes des différentes courbes, obtenues pour les hydrates de $CaCl_2$.

Je veux cependant apporter auparavant une légère modification dans la nomenclature et distinguer seulement deux branches de la courbe, qui se rencontrent dans le point de fusion: la branche I pour les dissolutions qui contiennent plus de sel, la branche II pour les dissolutions qui contiennent plus d'eau que l'hydrate.

A commencer du point de fusion, je vais indiquer les différentes parties de chaque branche par a, b, etc.; et cela à cause de la possibilité de nouveaux changements de direction dans les courbes nommées jusqu'ici III et I, en abaissant la température (voyez § 6). Les branches II et III seront indiquées dorénavant par: IIa, IIb.

Maintenant la courbe, BOCD fig. 7 pour l'hydrate $CaCl_2.6H_2O$ nous indique pour la première fois une courbe à trois branches. En verité, si nous tenons compte aussi de la courbe BHCD fig. 1 pour les concentrations des dissolutions saturées, et

que nous exprimons ces compositions par la formule $CaCl_2 \approx x\,H_2O$ — nous voyons que de B à C la valeur de x diminue continuellement, pour devenir égal à 6 au point de fusion C.

Mais-tandis que la quantité d'eau diminue continuellement, la tension (fig. 7) s'élève d'abord, pour atteindre à 28°.5 environ un maximum et s'abaisser ensuite jusqu'à C.

BO est donc la branche IIb qui a les caractères:

$$\frac{dp}{dt} = + \quad \frac{dx}{dt} = - \quad x > c \quad (c = 6).$$

OC est la branche IIa aux caractères:

$$\frac{dp}{dt} = - \quad \frac{dx}{dt} = - \quad x > c.$$

CD, correspondant à la nouvelle branche CD (fig. 1) de la courbe de solubilité, exprime l'équilibre entre $CaCl_2 . 6\,H_2O$, la vapeur, et les dissolutions contenant moins d'eau que l'hydrate. La teneur en sel de ces dissolutions s'accroît de C à D, sur la courbe fig. 7.

Elle correspond donc à la branche I de la courbe générale qui a les caractères:

$$\frac{dp}{dt} = + \quad \frac{dx}{dt} = + \quad x < c.$$

C'était pour ne pas perdre de vue la signification de ces différentes branches, que j'ai fait accroître la quantité de sel dans la fig. 1 dans la direction descendante. Les courbes des solubilités et des tensions obtiennent de cette manière une position analogue.

La courbe pour l'hydrate à $6\,H_2O$ est la seule qui présente la branche I. On peut y comparer la courbe AB qui représente les tensions de la glace, si l'on regarde ce corps solide comme hydrate de $CaCl_2$ (à $\infty\,H_2O$), qui est en équilibre avec une dissolution qui contient moins d'eau que ce corps, et dont la quantité s'accroît de — 55° a 0° (voyez p. 26).

Pour les sels anhydres la branche I ne peut jamais exister.

Les hydrates à $4\,H_2O$ $\alpha$ et $\beta$ n'ont fourni que la branche

IIb. Cependant, la forme convexe des courbes GK et EF ayant déjà changé en forme concave avant que ces hydrates disparaissent dans la dissolution, on en conclut que le sommet de la courbe serait bientôt atteint, si l'on pouvait poursuivre ces courbes.

La courbe de l'hydrate à $2\,H_2O$ fait au contraire voir encore nettement ce sommet et le commencement de la branche IIa, grâce à la circonstance que la température de transformation de cet hydrate se trouve au voisinage de son point de fusion.

Pour l'hydrate à $1\,H_2O$ c'est de nouveau la branche IIb qu'on rencontre en L, et qui se continue sans doute jusqu'à 260° lors qu'apparaît le $CaCl_2$ anhydre. La courbe nouvelle pour les dissolutions de ce sel sera de nouveau la branche IIb parce que la température s'éloigne encore beaucoup du point de fusion.

J'aurai l'occasion dans le Chapitre V de considérer de plus près ces différentes courbes, en rapport avec les formules thermodynamiques, et l'on verra une parfaite concordance entre la théorie et les observations, surtout pour la courbe BOC (fig. 7).

---

## CHAPITRE IV.

### Revue générale des conditions d'équilibre des différents systèmes formés de $CaCl_2$ et de $H_2O$. Points quadruples.

Il me reste maintenant à donner un aperçu général des courbes obtenues et de leur signification pour les limites des différents systèmes, qu'on peut former de $CaCl_2$ et de $H_2O$.

J'ai réuni à cet effet dans la figure 9 schématique, les courbes obtenues et prévues. Les courbes au-dessous de 45° y sont de beaucoup élargies.

1. En premier lieu je fixe l'attention sur les points de jonction des courbes. Il y a peu de temps, il était entièrement incertain, quel rapport existait entre la transformation d'un certain hydrate en un autre par perte de vapeur d'eau, et cette même transformation au sein de la dissolution.

A cet égard M. OSTWALD [1]) révoque même en doute, si un hydrate de sel inférieur peut se former par perte de vapeur, parce que sa formation au sein de la dissolution est liée à une température plus élevée.

J'étais cependant arrivé déjà à la fin de 1886 [2]) à la conclusion, qu'au point de transformation d'un sel hydraté en un sel moins hydraté au sein de la dissolution, se trouverait le point de rencontre non seulement des deux courbes de tensions pour l'équilibre de chacun de ces hydrates avec sa dissolution et la vapeur d'eau — mais en outre d'une troisième courbe pour l'équilibre des deux hydrates et de la vapeur l'eau.

J'avais tiré cette conclusion de l'analogie entre les sels hydratés et les hydrates de gaz, pour lesquels j'avais démontré la rencontre de trois courbes analogues.

Environ au même temps M. VAN 't HOFF démontra pour le sulfate de soude l'égalité des tensions de ces trois systèmes au point de transformation de $Na_2SO_4 . 10\ H_2O$ en $Na_2SO_4 . H_2O$ [3]).

Les recherches communiquées sur le chlorure de calcium donnent maintenant une confirmation plus complète de cette vue, en ce qu'elles ont fourni pour la première fois les trois courbes, qui se rencontrent dans de tels points (B, H, D, F, K, L).

2. Considérons maintenant les courbes pour l'équilibre d'hydrate dissolution et vapeur, et voyons quelles branches

---

1) Allgemeine Chemie, II. 672.

2) Ce Rec, V, 407. 1886.

3) Maandblad Natuurwetenschappen, Janvier 1887, et plus tard Zeitschr. Phys. Chem. I, 180.

de la courbe générale elles représentent, lorsqu'elles se rencontrent. Dans un mémoire précédent [1]) j'avais démontré que l'intersection de deux de ces courbes pouvait avoir lieu entre les branches suivantes:

| Courbe. | Branches. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Système I | I | I | I | IIa | IIa | IIb |
| „ II | I | IIa | IIb | IIa | IIb | IIb |

le système I renfermant le composé avec la plus grande quantité du corps gazeux, soit dans le cas des sels: l'hydrate supérieur.

Chez les hydrates de gaz, les combinaisons de $AzH_4Br$ avec $AzH_3$ et les combinaisons du chlore avec l'iode, les intersections observées ont lieu entre les branches I et IIa, ou I et IIb. Les courbes pour les hydrates de $CaCl_2$ donnent alors des exemples de deux nouveaux cas: IIa, IIb et IIb, IIb. La fig. 9 fait voir les intersections suivantes dans les différents points de rencontre.

| Points. | B. | | H. | | D. | | F. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Corps solides dans les deux systèmes. | $H_2O$ | $CaCl_2.6H_2O$ | $CaCl_2.6H_2O$ | $CaCl_2.4H_2O\alpha$ | $CaCl_2.6H_2O$ | $CaCl_2.4H_2O\beta$ | $CaCl_2.4H_2O\beta$ | $CaCl_2.2H_2O$ |
| Branches des deux courbes. | I. | IIb. | IIa. | IIb. | I. | IIb. | IIb. | IIb. |

| Points. | K. | | L. | | M. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Corps solides dans les deux systèmes. | $CaCl_2.4H_2O\alpha$ | $CaCl_2.2H_2O$ | $CaCl_2.2H_2O$ | $CaCl_2.H_2O$ | $CaCl_2.H_2O$ | $CaCl_2$ |
| Branches des deux courbes. | IIb. | IIb. | IIa. | IIb. | IIb. | IIb. |

1) Ce Rec. V, 400.

Nous rencontrons donc ici des exemples des intersections entre $\begin{matrix} \text{I,} & \text{IIa, IIb.} \\ \text{IIb, IIb, IIb.} & \end{matrix}$ Le premier cas se présentera apparemmant toujours dans le point cryohydratique des sels, et rarement si les corps solides sont deux hydrates; parce qu'alors la courbe I ne se présentera pas fréquemment.

Les cas IIa, IIb et IIb, IIb sont ceux, aux quels on peut s'attendre le plus souvent chez les sels, surtout le dernier. Vue la petitesse de la branche IIa chez la plupart des sels (voyez § V) il est fort douteux si l'on y rencontrera jamais une intersection IIa, IIa. Celle-ci et l'intersection I, I sont donc encore sans exemple.

3. On peut encore demander quelle relation il existe entre les valeurs de $\frac{dp}{dt}$ pour les trois courbes qui se rencontrent.

Je renvois à cet effet aux observations que j'ai déjà faites à une occasion antérieure [1]), où j'ai démontré, que l'on peut déduire les rapports de ces valeurs, si l'on connaît les chaleurs de transformation des trois systèmes et la composition des phases qui y entrent. Si l'on applique les conclusions tirées alors aux cas présents, on verra qu'il existe une incertitude sur la différence de direction des courbes pour les systèmes II et III (III étant le système des deux hydrates et vapeur), ou bien pour les courbes des systèmes I et II si elles représentent toutes deux la branche IIb. Cette incertitude ne peut être levée d'avance mais seulement après détermination des chaleurs susdites.

Cependant, quant à la différence de direction des deux courbes pour les dissolutions saturées, les cas étudiés jusqu'ici démontrent sans aucune exception, que la courbe pour l'hydrate inférieur monte plus rapidement que celle pour l'hydrate supérieur. La valeur $\frac{dp}{dt}$ éprouve donc un accrois-

1) Ce Rec. V, 399—403.

sement brusque au point de transformation de l'hydrate supérieur en l'hydrate inférieur (circonstance qui se présente nécessairement si les branches IIa et IIb se rencontrent).

Des deux côtés du point de rencontre le système le plus stable est, dans tous les exemples connus, celui qui possède la plus grande tension.

Je fixe l'attention sur cette particularité, parce qu'elle est opposée à la conduite des systèmes, qui ne renferment qu'un seul corps dans plusieurs phases. Si l'on considère un point triple, soit le point triple de l'équilibre physique, soit les points triples de l'équilibre chimique [1]) entre trois phases d'un même corps, — on observe toujours que des deux systèmes qui renferment une phase gazeuse, le système qui a la plus petite tension est le plus stable d'un côté ou de l'autre du point triple. L'exemple le mieux connu est donné par la glace et l'eau. Si l'on prolonge les courbes de tensions chacune au-delà du point triple, c'est la courbe de l'eau qui présente les tensions les plus minimes aux températures supérieures, et la courbe de la glace au-contraire aux tempèratures inférieures. Or, cette conduite résulte nécessairement du fait, que dans la transformation de glace en eau, comme dans tous les autres cas cités de transformation allotropique, le corps qui existe aux températures au-dessus du point triple, résulte de l'autre corps par absorption de chaleur. La chaleur de vaporisation diminue et avec elle la valeur de $\frac{dp}{dt}$.

Le cas est plus compliqué dans les exemples étudiés des transformations d'hydrates salins. Si p. e. la courbe pour le système: $CaCl_2 . 4 H_2O$ $\alpha$, dissolution, vapeur: a une tangente beaucoup moins verticale dans le point de transformation K que la tangente à la courbe pour le système: $CaCl_2 . 2 H_2O$, dissolution, vapeur: dans ce même point — on a le droit de conclure que la chaleur de vaporisation d'une

1) Voir les exemples dans mon mémoire, T. VI, 310.

molécule de $H_2O$ du dernier système sera plus grande que la chaleur de vaporisation d'une molécule de $H_2O$ du premier système. Pourtant la transformation du premier système en second absorbe de la chaleur, tout comme celle de la glace de l'eau. Mais il y cette différence entre les deux exemples: que la formation d'une molécule de vapeur de $H_2O$ fait seulement disparaître une molécule de glace ou d'eau liquide; tandis que la vaporisation d'une molécule de $H_2O$ des deux systèmes nommés, produit en outre un dépôt de $CaCl_2 . 2 H_2O$ ou de $CaCl_2 . 4 H_2O \alpha$, et cela en quantités fort différentes.

La règle chez les hydrates salins semble être que la chaleur de vaporisation s'accroît dans un point de transformation; mais cette règle ne peut avoir un caractère absolu. S'il se présente une fois le cas contraire, il en résultera une autre conséquence à l'égard de la solubilité des deux hydrates.

Si la courbe de l'hydrate inférieur à une tangente plus verticale, sa dissolution saturée a une tension plus grande que la dissolution de l'hydrate précédent, si celui-ci pouvait un instant exister au-dessus de son point de transformation. Cela implique que la nouvelle dissolution soit la moins concentrée, et si l'on considère les courbes de solubilité, la valeur de $\frac{ds}{dt}$ (s = quantité de sel dissous dans 100 p. d'eau) éprouvera une diminuation brusque au point de transformation de l'hydrate supérieur en l'hydrate inférieur.

Cette conclusion s'accorde avec les observations; les hydrates inférieurs qui se forment au-dessus d'une certaine température au sein de la dissolution, présentent dès ce point: soit un accroissement de solubilité moindre que celui de l'hydrate précédent, soit une diminution de solubilité.

Au contraire une brusque diminution dans la valeur de $\frac{dp}{dt}$ correspondrait à un accroissement brusque dans la

valeur de $\frac{ds}{dt}$, au moment que l'hydrate supérieur se transforme en hydrate inférieur. Il n'y a pas d'exemple connu jusqu'ici d'un tel cas.

4. Outre les trois courbes dont mention a été faite dans l'exposé précédent, il y a encore une quatrième courbe qui commence dans chacun des points de rencontre: B, H, D, F, K, L, M. C'est la courbe d'équilibre pour le système des deux corps solides et de la dissolution. On obtiendra ces systèmes en soumettant le système de: deux hydrates, dissolution et vapeur d'eau: à une plus haute pression. Aussitôt que la vapeur est absorbée, la pression peut s'élever et provoquera une transformation entre les deux corps solides et le liquide, qu'on pourra empêcher par élévation ou abaissement de température. Les températures et pressions, aux quelles le système peut rester inaltéré, seront représentées par ces nouvelles courbes.

Je n'ai pas déterminé ces différentes courbes, hormis la direction pour quelques unes d'entre elles, en mesurant le sens du changement de volume. En vérité — les transformations, qui s'accomplissent en fournissant de la chaleur aux systèmes de deux phases solides et une liquide, consistent: soit dans la fusion simultanée des deux corps solides, soit dans la fusion partielle lorsqu'un de ces corps se transforme en l'autre et en une quantité de liquide. Le premier cas se présente avec la glace et $CaCl_2 . 6 H_2O$, et avec les hydrates: $CaCl_2 . 6 H_2O$ et $CaCl_2 . 4 H_2O$ $\beta$. Le dernier cas se présente avec les autres systèmes d'hydrates qui peuvent coexister.

Ces transformations sont donc de nouveaux exemples de la troisième forme d'équilibre hétérogène, que j'ai comparée à l'équilibre physique de la fusion dans mon essai de classification des phénomènes de l'équilibre chimique [1]).

1) Ce Rec. VI. 293.

Comme pour l'équilibre physique de la fusion, la direction de la courbe (p, t) dépend seulement de la chaleur de transmation et du changement de volume qui l'accompagne. Si ces phénomènes de fusion compliquée sont accompagnés d'une dilatation, la courbe sera ascendante $\left(\frac{dp}{dt} = +\right)$; s'il y a contraction, la courbe sera descendante $\left(\frac{dp}{dt} = -\right)$.

La détermination [1]) de ces changements de volume à une pression d'une atmosphère montra une dilatation pour les transformations suivantes:

$$7\,(CaCl_2.6H_2O) + 3\,(CaCl_2.4H_2O\beta) \longrightarrow 10\,(CaCl_2 \approx 5.41 H_2O)$$
$$21\,(CaCl_2.6H_2O) \longrightarrow CaCl_2.4H_2O\alpha + 20\,(CaCl_2 \approx 6.1 H_2O)$$
$$3.74\,(CaCl_2.4H_2O\alpha) \longrightarrow CaCl_2.2H_2O + 2.74\,(CaCl_2 \approx 4.73\,H_2O)$$

tandisque la transformation

$$3.4\,(CaCl_2.4H_2O\beta) \longrightarrow CaCl_2.\,2H_2O + 2.4\,(CaCl_2 \approx 4.83\,H_2O)$$

a lieu avec une contraction notable [2]).

Le dernier cas se présentera sans doute aussi dans la fusion simultanée de glace et de $CaCl_2 . 6\,H_2O$ [3]):

$$8.5\,H_2O + CaCl_2.6H_2O \longrightarrow CaCl_2 \approx 14.5\,H_2O.$$

Le changement de volume dans la transformation:

$$29\,(CaCl_2.2H_2O) \longrightarrow 2\,(CaCl_2.H_2O) + 27\,(CaCl_2 \approx 2.07\,H_2O)$$

---

1) Une masse contenant $CaCl_2$ et $H_2O$ dans le rapport nécessaire pour observer la transformation désirée, fut portée dans un flacon de 100 c.c. environ, à col étroit. Une couche d'huile y fut versée qui s'élevait dans une partie du col. Le flacon fut fermé par un bouchon, qui fixait un thermomètre dont la boule s'enfonçait dans la masse saline. Le changement du niveau d'huile, entrant à la température de transformation en fournissant de la chaleur, fut observée.

2) Il y a donc dilatation dans le sens inverse. Cela implique, pourquoi on risque de voir se casser le flacon où l'on abandonne au refroidissement un système concentré qui se solidifierait en un mélange de $CaCl_2 . 2\,H_2O$ et de $CaCl_2 . 4\,H_2O\,\beta$. Si l'on veut prévenir cet accident, il faut introduire un cristal $\alpha$ avant solidification complète.

3) Voir Tome VI. 301.

n'a pas été mesuré, mais sera sans doute positif; parce qu'il consiste a peu près en fusion totale de $CaCl_2 . 2 H_2O$, dont les cristaux sont plus denses que le liquide.

Du changement de volume dans la transformation de $CaCl_2 . H_2O$ en $CaCl_2$ à $\pm 260°$ rien n'est connu. En l'acceptant aussi positif on obtient les directions des nouvelles courbes, comme elles sont indiquées dans la figure schématique 9.

Les courbes BE et FR sont seules descendantes, les autres: DG, HO, KS, LT, MU sont ascendantes. On retrouve donc encore ici les deux types des courbes de fusion simple, dans ces courbes de fusion compliquée.

5. Les points B, D, H, F, K, L, M sont donc des points de rencontre de quatre courbes pour l'équilibre de trois phases. Dans ces points quatre phases coexistent. Nous rencontrons ici toute une série de points quadruples dont j'ai démontré la signification pour l'étude des équilibres chimiques dans deux mémoires antérieurs [1]).

Ce sont les seuls points dans lesquels peuvent coexister quatre phases. Ces phases et les températures et pressions de leur équilibre sont données dans les table suivante:

Parmi ces points quadruples il y en a deux (D et F) qui représentent un état d'équilibre labile.

| Points quadruples. | Phases solides. | | Phase liquide. | Phase gazeuse. | t. | p. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| B | $H_2O$ | $CaCl_2 . 6 H_2O$ | $CaCl_2 \approx 14.5 H_2O$ | $H_2O$ | — 55°. | ± 0 mm. |
| D | $CaCl_2 . 6 H_2O$ | $CaCl_2 . 4 H_2O\beta$ | $CaCl_2 \approx 5.41 H_2O$ | „ | + 29°.2 | 5.67 „ |
| H | $CaCl_2 . 6 H_2O$ | $CaCl_2 . 4 H_2O\alpha$ | $CaCl_2 \approx 6.1 H_2O$ | „ | + 29°.8 | 6.80 „ |
| F | $CaCl_2 . 4 H_2O\beta$ | $CaCl_2 . 2 H_2O$ | $CaCl_2 \approx 4.83 H_2O$ | „ | + 38°.4 | 7.88 „ |
| K | $CaCl_2 . 4 H_2O\alpha$ | $CaCl_2 . 2 H_2O$ | $CaCl_2 \approx 4.73 H_2O$ | „ | + 45°.3 | 11.77 „ |
| L | $CaCl_2 . 2 H_2O$ | $CaCl_2 . H_2O$ | $CaCl_2 \approx 2.07 H_2O$ | „ | +175°.5 | 842 „ |
| M | $CaCl_2 . H_2O$ | $CaCl_2$ | $\pm CaCl_2 \approx 1.8 H_2O$ | „ | ± 260° | plusieurs atm. |

1) Ce Rec. V, 393—413 et VI, 316—331.

Tous les points quadruples appartiennent à la même catégorie, parce qu'ils représentent l'équilibre entre deux phases solides, une liquide, et une gazeuse [1]). On ne part de ces points pour suivre une des courbes à droite ou à gauche, qu'après qu'une des phases aît disparue dans la transformation, qui s'accomplit en fournissant ou en enlevant de la chaleur. La nature de cette transformation entre les quatre phases se fait connaître, si l'on tient compte de la nature de la transformation qu'éprouvent les deux phases solides et le liquide, et en même temps du changement de volume, qui maintenant est compensé par l'augmentation ou la diminution de la phase gazeuse. En utilisant donc les données obtenues sous 4, et en désignant les phases par $S_1$, $S_2$, L, G, nous pouvons indiquer les équations de transformation dans les points quadruples différents :

| Point. | Equation. |
|---|---|
| B | $S_1 + S_2 \rightleftarrows L + G$ |
| D | $S_1 + S_2 + G \rightleftarrows L$ |
| H | $S_1 + G \rightleftarrows S_2 + L$ |
| F | $S_1 \rightleftarrows S_2 + L + G$ |
| K, L, M | $S_1 + G \rightleftarrows S_2 + L$ |

Ces équations n'indiquent que les symboles des phases et la manière dont elles prennent part à la réaction. Leurs quantités ne peuvent être indiquées qu'après mesure du changement de volume susdit. Il résulte de ces équations qu'il n'y a que les points D et F qui sont des points de transition pour une seule phase; le point D étant une température minimum pour la phase L [2]) cui disparaît toujours dans ce point; le point F au

---

1) Outre les exemples mentionnés dans mon mémoire VI, 304, l'étude de M. STORTENBEKER sur les chlorures d'iode en a fourni encore quelques uns de cette même catégorie.

2) Avec cette restriction encore — que ce n'est le cas que pour les liquides qui contiennent moins de 6 $H_2O$, les liquides à plus de 6 $H_2O$ pouvant exister aussi au-dessous de cette température.

contraire une température maximum pour la phase $S_1$ ($CaCl_2 . 4 H_2O\beta$) qui ne pourra exister à une température plus élevée. C'est chaque fois la phase qui n'appartient pas à la seule courbe qui existe de l'autre côté du point quadruple.

Les équations des autres points démontrent que ceux-ci ne sont des points de transition que pour deux systèmes de deux phases. Laquelle de ces phases disparaîtra en fournissant ou en enlevant de la chaleur, dépendra de leurs quantités. Aussi il y a dans ces cas deux courbes qui mènent du point quadruple aux températures plus élevées, et deux autres aux températures inférieures. Dans ces cas chaque phase peut exister des deux côtés de ce point.

Si l'on voulait connaître les limites de l'existence de chaque phase en présence de chacune des autres phases, avec lesquelles elle peut coexister, ou n'aurait qu'à examiner de quelle manière chaque courbe divise le plan en une région pour deux systèmes de deux phases et une autre pour le troisième système de deux phases, qu'on peut former des trois phases dont cette courbe exprime l'équilibre. La méthode de cette recherche étant indiquée suffisamment dans mes mémoires antérieurs et appliquée spéçialement pour le cas d'un point quadruple (T. VI p. 324 et suivantes) — je m'abstiens pour le moment de cette application au cas du $CaCl_2$, quoique cette recherche serait fort instructive à cause du grand nombre de points connus.

Le résultat, qui ne serait autre qu'une confirmation complète de toutes les conclusions tirées auparavant, pourrait se formuler succinctement de cette manière:

Plusieurs courbes d'équilibre pour trois phases sont entièrement limitées entre deux points quadruples.

Pour plusieurs systèmes de deux phases la région est partiellement limitée par deux, ou par trois courbes.

Parmi les différentes combinaisons solides de $CaCl_2$ et de $H_2O$ il n'y a que l'hydrate à $4 H_2O\beta$, pour lequel une limite de température peut être indiquée, soit 38°.4; parce qu'au-dessus

de cette température cette phase ne peut coexister avec aucune autre.

Et en général: les points quadruples qu'on rencontre dans l'étude des sels hydratés ne sont des limites (supérieures) de température que pour ceux, qui contiennent la plus grande quantité d'eau, et dont la décomposition en l'hydrate inférieur et la dissolution est accompagnée d'une contraction.

Dans le cas contraire le point quadruple ne forme cette limite que si la phase gazeuse est présente en quantité suffisante, pour ne pas disparaître dans la transformation. Le point quadruple n'est jamais point de transition pour les hydrates inférieurs [1]).

6. Il reste maintenant à faire quelques observations sur les courbes pour l'équilibre de deux hydrates et vapeur, ou bien de deux hydrates et dissolution.

Quant à la première catégorie de ces courbes: l'expérience a fait voir, que si l'on part des points quadruples — qui sont leurs limites supérieures — à des températures plus basses, elles s'approchent de plus en plus l'une de l'autre, de sorte qu'il devient difficile de mesurer les différences de tensions aux températures au-dessous de 0°. L'étude dans cette direction n'étant qu'a peine commencée, il serait prématuré de vouloir généraliser ce résultat — et cela d'autant moins qu'il ne découle pas nécessairement de l'équation thermodynamique.

Considérons deux courbes pour des systèmes qui contiennent un même hydrate: p. e. IH et NK. Si nous désignons la chaleur de combinaison de $CaCl_2 . 2 H_2O$ avec 2 mol. d'eau liquide (pour former $CaCl_2 . 4 H_2O\ \alpha$) par $2 Q_1$; la

1) Voir une conclusion analogue pour les points de transition des sels doubles hydratés: ce Rec. VI, 342.

chaleur de vaporisation d'une molécule d'eau par r, l'équation thermodynamique de la courbe NK est (voir § 5):

$$\frac{dlp_1}{dt} = \frac{Q_1 + r}{2\,T^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

De même si $2\,Q_2$ représente la chaleur de combinaison de $CaCl_2.4H_2O$ avec 2 mol. d'eau liquide (pour former $CaCl_2.6H_2O$) l'équation pour IH est:

$$\frac{dlp_2}{dt} = \frac{Q_2 + r}{2\,T^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Or, M. Thomsen a trouvé qu'en général la chaleur d'hydratation, calculée pour 1 mol. d'eau, diminue à mesure que le nombre de ces molécules s'accroît, c'est à dire $Q_1 > Q_2$.

Si l'on compare donc les équations (1) et (2) pour une même température, on aura:

$$\frac{dlp_1}{dt} > \frac{dlp_2}{dt} \text{ ou bien } \frac{\frac{dp_1}{dt}}{p_1} > \frac{\frac{dp_2}{dt}}{p_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Dans le cas maintenant, où les courbes HI et KN se rapprochent à mesure que la température s'abaisse, on aura nécessairement: $\frac{dp_1}{dt} < \frac{dp_2}{dt}$. Or cette expression n'est pas incompatible avec (3) parce que $p_1$ est toujours plus petit que $p_2$; mais l'inégalité (3) permet aussi bien que $\frac{dp_1}{dt} > \frac{dp_2}{dt}$, et le fait que les courbes HI et KN se rapprochent à de basses températures n'est donc pas une nécessité théorique.

Même dans ce cas on peut déduire des équations (1) et (2), qu'un point de rencontre est impossible (toujours en acceptant la règle de M. Thomsen). En effet, si l'on soustrait (2) de (1), on obtient:

$$\frac{dl\frac{p_1}{p_2}}{dt} = \frac{Q_1 - Q_2}{2\,T^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Si donc $Q_1 - Q_2$ est positif, il faut que $\frac{dl \frac{p_1}{p_2}}{dt}$ soit aussi positif. La proportion $\frac{p_1}{p_2}$ doit donc diminuer en abaissant la température. Une telle diminution s'observe en effet, si l'on compare les valeurs de $p_1$ et $p_2$, pour les courbes nommées, entre 25° et — 15°. Si les courbes se rencontraient, et que $p_1$ devint égale à $p_2$, la proportion $\frac{p_1}{p_2}$ devrait au contraire s'accroître en abaissant la température jusqu'à $\frac{p_1}{p_2} = 1$. Un point de rencontre entre deux courbes telles qne HI et KN ne paraît donc possible que pour des hydrates qui font exception à la règle de THOMSEN, de sorte que $Q_1 - Q_2$ a une valeur négative; ou bien qu'elle obtient une telle valeur, en abaissant la température, par les variations qu'éprouvent $Q_1$ et $Q_2$ avec la température.

Nos connaissances sont en ce moment trop limitées sur ce sujet, pour prévoir si un tel point de rencontre pourra se présenter dans l'étude d'autres sels [1]).

Si les courbes pour l'équilibre entre deux hydrates et vapeur ne se rencontrent pas, leur nombre augmente à mesure qu'on passe à des températures plus basses, et ces courbes deviennent de plus en plus parallèles.

Si l'on choisit donc une température assez basse (pour le $CaCl_2$ au-dessous de 30°), et qu'on prend l'hydrate le plus

---

1) Le fait serait pourtant fort intéressant, parce qu'il impliquerait la non-existence d'un des hydrates aux températures au-dessous du point de rencontre. S'il se présentait p. e. avec les courbes KN et HI, il ne pourrait exister au-dessous de ce point en équilibre avec vapeur que les hydrates $CaCl_2 . 6 H_2O$ et $CaCl_2 . 2 H_2O$. L'hydrate à $4 H_2O$ disparaîtrait dans le nouveau point quadruple; la région de son existence en présence de vapeur étant alors entièrement limitée dans le triangle, dont le nouveau point avec H et K formeraient les angles.

riche en eau, on devra passer par toute la série d'hydrates pour aboutir au sel anhydre, si l'on emporte la vapeur d'eau qui se développe par un courant de gaz suffisamment sec, ou qu'on absorbe cette vapeur par une substance hygroscopique (méthode de MÜLLER-ERZBACH).

Pratiquement il peut cependant arriver qu'il est nécessaire d'opérer à des températures plus élevées pour obtenir les derniers hydrates et surtout le sel anhydre; parce que les tensions des derniers hydrates aux basses températures pourront être si petites, qu'on ne puisse se procurer facilement un milieu plus sec. Il y a abondance d'exemples qui le prouvent; mais on n'a pas fait assez d'attention jusqu'ici à ce que la mauvaise réussite n'était causée que par manque de patience ou de substances hygroscopiques assez puissantes. Ainsi M. DIBBITS [1]) trouva pour le $CaCl_2 . 6 H_2O$ qu'il perd à des températures au-dessous de 10° facilement $4 H_2O$ dans un courant d'air sec; qu'il faut beaucoup de temps pour la perte de la 5ième molécule; mais qu'on ne peut parvenir au sel anhydre qu'à 80° environ. Encore — pour prendre un autre exemple fort récent: M. SHENSTONE [2]) trouva que les cristaux de $CaSO_4 . 2 H_2O$ deviennent facilement anhydres à 70°, tandis qu'à 40° ils ne perdent que 0.01 mol. de $H_2O$ en 10 heures. On ne peut donc indiquer une température spéciale à laquelle un hydrate salin perd telle ou telle quantité d'eau, car cette perte peut s'effectuer à toute température au dessous d'un certain point quadruple et cette température dépendra alors du degré d'humidité de l'atmosphère qui entoure le sel [3]).

Si l'on connaît cependant les courbes de tensions des différents hydrates secs, on peut s'en servir pour préparer

---

1) Archiv. Néerl. 13, 478.

2) Journ. Chem. 53, 544 (1888).

3) Comparez la différence entre la conduite des hydrates salins et en général des cristalloïdes, et les hydrates colloïdaux — dans le mémoire intéressant de M. VAN BEMMELEN, ce Rec. VII, 55—63.

tel hydrate à l'état sec et pur, en exposant une masse de composition quelconque à un courant d'air d'un degré d'humidité tel, que la tension partielle de la vapeur d'eau en est plus grande que celle de l'hydrate désiré en présence de l'hydrate inférieur suivant, et moins grande que celle de l'hydrate désiré en présence de sa dissolution ou de l'hydrate supérieur suivant. C'est cette méthode dont je me suis servi pour préparer les hydrates

$$CaCl_2 . 2 H_2O \text{ et } CaCl_2 . H_2O,$$

et qui peut servir dans maints cas, où les cristaux ne se laissent pas isoler nettement de la dissolution.

Une dernière remarque: la connaissance de la conduite des hydrates secs peut parfois permettre une conclusion à l'égard de l'état d'hydratation d'un sel au sein de sa dissolution saturée. J'ai trouvé un exemple intéressant dans le sulfate de chaux. Plusieurs auteurs ont déterminé la solubilité de $CaSO_4 . 2 H_2O$, et ils ont trouvé, en partant de la température ordinaire, que la solubilité atteint un maximum à $\pm$ 35° et diminue après. Les auteurs ont négligé de déterminer la composition des cristaux au sein de la dissolution au-dessus de 35°. D'après beaucoup d'autres exemples, on serait tenté d'accepter à ce point la formation d'un hydrate inférieur.

Or — cela ne peut être le cas. Les expériences récentes de M. Shenstone ayant démontré que même à 70° les cristaux secs à $2 H_2O$ ne perdent que lentement leur eau et peuvent donc exister inaltérés sous des pressions de vapeur suffisamment élevées — l'hydrate qui se trouve au sein de la dissolution à cette température ne peut contenir moins de $2 H_2O$. Le sel à $2 H_2O$ étant pris au point de départ, ca n'est donc pas un changement d'état d'hydratation qui provoque le changement dans la direction de la courbe de solubilité à 35°. (Voir pour la vraie signification de ce fait le chapitre VI).

7. Quelques conclusions tirées de la contemplation des

courbes pour l'équilibre de deux hydrates et la dissolution, nous mettront enfin en état de répondre à la question: si la coexistence de deux hydrates non-successifs, ou bien de deux modifications d'un même hydrate, serait possible.

Toutes les courbes BE, DG, HO etc. (fig. 9) ne diffèrent que fort peu de lignes droites et même de lignes perpendiculaires; les valeurs de $\frac{dp}{dt}$ étant fort grandes à cause de la petitesse du changement de volume lors de la transformation des deux corps solides en liquide, ou d'un de ces corps en liquide et l'autre corps. Cependant les courbes BE et FR sont descendantes, les autres ascendantes. Une intersection entre plusieurs de ces courbes serait-elle possible?

Une intersection entre une courbe ascendante et une autre descendante, n'est possible que si la première a pour origine un point quadruple à température plus basse que celle de l'origine de la seconde courbe. Deux courbes ascendantes ne se rencontreront que si la valeur de $\frac{dp}{dt}$ est la plus petite pour celle qui commence au point quadruple de la température la moins élevée. Et encore, si les origines de ces deux courbes ne sont pas assez près l'une de l'autre, il y a peu d'apparence que le point de rencontre se présentât à de pressions qui peuvent être produites.

Cependant, parmi ces points de rencontre ceux seulement qui résultent de l'intersection de deux courbes qui ont un hydrate de commun — ont une signification physique.

Dans le point quadruple où commence une de ces courbes, les solubilités de deux hydrates (soient A et B) sont devenues égales, et cette solubilité égale existe sur toute la courbe. Si cette courbe en rencontre maintenant une autre pour l'équilibre des hydrates B et C avec la dissolution, on aura donc à la température et la pression représentées par le point de rencontre, une dissolution en équilibre également avec A et B et avec B et C, et qui sera donc aussi en équilibre avec A et C. Le point lui-même sera un point

quadruple pour les hydrates A, B, C et la dissolution. Les deux courbes considérées y finiront et dans ce point commencera une nouvelle courbe pour l'équilibre entre les hydrates A et C avec la dissolution. La distance des courbes HO, KS, LT, MU est pourtant de beaucoup trop grande pour espérer trouver jamais un point de rencontre entre deux courbes successives. Un tel point ne paraît acceptable que pour les courbes DG et FR qui représentent des systèmes contenant chacun l'hydrate à $4\,H_2O\,\beta$, l'une en présence de $CaCl_2 . 6\,H_2O$, l'autre en présence de $CaCl_2 . 2\,H_2O$. La différence des points d'origine D et F n'est que de 9°.2 et les courbes sont de direction contraire. Dès leur point de rencontre les hydrates à $6\,H_2O$ et à $2\,H_2O$ pourraient alors exister en équilibre avec la dissolution, et l'hydrate à $4\,H_2O\,\beta$ disparaîtrait.

L'exemple du $CaCl_2$ démontre donc que la coexistence de deux hydrates, entre lesquels un troisième de composition intermédiaire existerait, est peu vraisemblable [1]).

La possibilité de la coexistence des hydrates $CaCl_2 . 4\,H_2O\,\alpha$ et $\beta$ peut être examinée de la même manière. Deux hydrates de la même composition peuvent être mis en présence par la rencontre de beaucoup plus de courbes, que deux hydrates de composition différente et non successive. Les hydrates $\alpha$ et $\beta$ existant chacun sur 5 courbes, ils pourraient se rencontrer par l'intersection de KH et FD, de HI et DJ, de KN et FZ, de HO et DG ou bien de KS et FR.

Le premier système de courbes ne présente pas de point d'intersection; les deux systèmes suivants, qui présentent l'équilibre avec $CaCl_2 . 6\,H_2O$ et vapeur, ou avec $CaCl_2 . 2\,H_2O$ et vapeur, ne semblent pas présenter non plus de point de rencontre, parce que les cristaux $\beta$ melangés à l'hydrate à $6\,H_2O$ ou à $2\,H_2O$ devraient alors être stables au-dessous d'un tel point, et que cette stabilité n'a jamais été observée aux basses températures.

---

1) Comparez ici la conclusion d'une même considération sous 6.

Restent les intersections des deux derniers systèmes. Pour les courbes KS et FR elle est impossible (voyez fig. 9), l'une étant ascendante et l'autre descendante. Pour les courbes DG et HO on pourrait s'attendre à la possibilité d'un point de rencontre à cause de la petite différence de leurs origines: 0°.6 Cependant-il me semble fort probable qu'il n'en est pas ainsi. La chaleur de transformation pour les systèmes des deux courbes différera fort peu, dans les deux cas, de la chaleur de fusion de $CaCl_2.6H_2O$; parce que les dissolutions aux points D et H diffèrent toutes deux fort peu de la composition $CaCl_2 \approx 6\ H_2O$.

Au contraire j'observai que le changement de volume qui accompagne ces transformations, est de beaucoup plus petit dans le point D que dans le point H; de sorte que la valeur de $\frac{dp}{dt}$ pour la courbe DG promet d'être plus grande (du moins au commencement de la courbe) que cette même valeur pour la courbe HO. Elle s'éloigneraient donc l'une de l'autre. Si cette conduite n'était renversée plus tard par les variations de la concentration de la dissolution, qui amène des variations dans la chaleur de transformation et dans le changement de volume — on n'aurait donc aucun point de rencontre dans lequel les hydrates $CaCl_2.4H_2O\ \alpha$ et $CaCl_2.4H_2O\ \beta$ seraient mis en présence.

Ces hydrates seraient donc entièrement incompatibles.

Cet exposé fait voir combien les recherches doivent être poursuivies très loin, avant qu'on puisse prétendre que tel ou tel système soit incompatible.

Dans les tables suivantes sont réunies toutes les valeurs obtenues, et quelques valeurs déterminées par M.M. Hammerl et Lescoeur.

Les chiffres plus gros indiquent les points d'intersection des courbes avec une autre et les points ou les courbes changent de direction.

## A. Equilibres entre quatre phases.

Points quadruples.

| t. | p. | Phases présentes. | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| —55° | ± 0 mm. | Glace, | $CaCl_2.6H_2O$ , | $CaCl_2 \approx 14.5H_2O$, | Vapeur. |
| ± 29°.2 | 5.67 „ | $CaCl_2.6H_2O$ , | $CaCl_2.4H_2O\beta$, | $CaCl_2 \approx 5.41$ „ | „ |
| 29°.8 | 6.80 „ | $CaCl_2.6H_2O$ , | $CaCl_2.4H_2O\alpha$, | $CaCl_2 \approx 6.10$ „ | „ |
| 38°.4 | 7.88 „ | $CaCl_2.4H_2O\beta$, | $CaCl_2.2H_2O$ , | $CaCl_2 \approx 4.83$ „ | „ |
| 45°.3 | 11.77 „ | $CaCl_2.4H_2O\alpha$, | $CaCl_2.2H_2O$ , | $CaCl_2 \approx 4.73$ „ | „ |
| 175°.5 | 842 „ | $CaCl_2.2H_2O$ , | $CaCl_2.H_2O$, | $CaCl_2 \approx 2.07$ „ | „ |
| ± 260° | plusieurs atmosphères. | $CaCl_2.H_2O$, | $CaCl_2$, | $CaCl_2 \approx \pm 1.8$ „ | „ |

## B. Equilibres entre trois phases.

I. Glace, $CaCl_2 \approx xH_2O$, Vapeur.

| t. | p. | S. | x. |
|---|---|---|---|
| 0° | 4.63 mm. | 0 | ∞ |
| — 5° | 3.06 „ | 10.5 | 58.7 |
| —10° | 2.03 „ | 17.0 | 36.3 |
| —20° | — „ | 27.0 | 22 8 |
| —30° | — „ | 33.5 | 18.4 |
| —40° | — „ | 38.5 | 16.0 |
| —55° | ± 0 „ | 42.5 | 14.5 |

II. $CaCl_2.6H_2O$, $CaCl_2 \approx xH_2O$, Vapeur.

| t. | p. | $\frac{p}{\pi}$ | S. | x. |
|---|---|---|---|---|
| —55° | ± 0 mm. | — | 42.5 | 14.5 |
| —25° | — | — | 50.0 | 12.3 |
| —10° | 0.972 „ | 0.452 | 55.0 | 11.2 |
| 0° | 1.944 „ | 0.425 | 59.5 | 10.37 |
| 10° | 3.456 „ | 0.380 | 65.0 | 9.49 |
| 20° | 5.616 „ | 0.323 | 74.5 | 8.28 |
| 25° | 6.696 „ | 0.285 | 82.0 | 7.52 |
| 28°.5 | 7.02 „ | 0.243 | 90.5 | 6.81 |
| 29°.5 | 6.91 „ | 0.226 | 95.5 | 6.46 |
| 30°.2 | 6.696 „ | 0.210 | 102.7 | 6.00 |
| 29°.6 | 5.83 „ | 0.189 | 109.0 | 5.70 |
| 29°.2 | 5.67 „ | 0.188 | 112.8 | 5.41 |

III. $CaCl_2.4H_2O\alpha$, $CaCl_2 \approx xH_2O$, Vapeur.

| t. | p. | $\frac{p}{\pi}$ | S. | x. |
|---|---|---|---|---|
| | m.m. | | | |
| 20° | 4.744 | 0.273 | 91.0 | 6.78 |
| 25° | 5.724 | 0.244 | 96.0 | 6.42 |
| 29°.8 | 6.80 | 0.218 | 100.6 | 6.10 |
| 35° | 8.64 | 0.207 | 107.3 | 5.75 |
| 40° | 10.37 | 0.188 | 115.3 | 5.34 |
| 45°.3 | 11.77 | 0.162 | 130.2 | 4.73 |

IV. $CaCl_2.4H_2O\beta$, $CaCl_2 \approx xH_2O$, Vapeur.

| t. | p. | $\frac{p}{\pi}$ | S. | x. |
|---|---|---|---|---|
| | m.m. | | | |
| 20° | 3.564 | 0.205 | 104.5 | 5.90 |
| 25° | 4.644 | 0.197 | 108.8 | 5.66 |
| 29°.2 | 5,67 | 0.188 | 112.8 | 5.41 |
| 30° | 5.83 | 0.187 | 114.0 | 5.40 |
| 35° | 7.128 | 0.173 | 122.5 | 5.04 |
| 38°.4 | 7.803 | 0.155 | 127.5 | 4,83 |

V. $CaCl_2.2H_2O$, $CaCl_2 \approx xH_2O$, Vapeur.

| t. | p. | $\frac{p}{\pi}$ | S. | x. |
|---|---|---|---|---|
| | m.m. | | | |
| 40° | 8.5 | 0.155 | 128.1 | 4.81 |
| 45°.3 | 11.77 | 0.162 | 130.2 | 4.73 |
| 50° | 15.5 | 0.168 | 132.3 | 4.66 |
| 55° | 20.5 | 0.174 | 134.5 | 4.59 |
| 60° | 26.5 | 0.178 | 136.8 | 4.51 |
| 65° | 34.0 | 0.181 | 139.2 | 4.43 |
| 70° | 43.0 | 0.184 | 141.7 | 4.37 |
| 75° | 54.0 | 0.186 | 144.3 | 4.31 |
| 80° | 66.5 | 0.188 | 147.0 | 4.24 |
| 85° | 82.5 | 0.190 | 149.8 | 4.16 |
| 90° | 100 | 0.191 | 152.7 | 4.08 |
| 100° | 145 | 0.191 | 159.0 | 3.90 |
| 110° | 204 | 0.191 | 165.5 | 3.72 |
| 125° | 326 | 0.187 | 176.0 | 3.50 |
| 135° | 435 | 0.185 | 185.0 | 3.33 |
| 140° | 497 | 0.183 | 191.0 | 3.23 |
| 155° | 680 | 0.167 | 214.5 | 2.88 |
| 160° | 744 | 0.160 | 222.5 | 2.77 |
| 165° | 790 | 0.150 | 236.0 | 2.61 |
| 170° | 834 | 0·140 | 255.0 | 2.42 |
| 175°.5 | 842 | 0.124 | 297 | 2.07 |

IX. $CaCl_2.4H_2O\alpha$, $CaCl_2.2H_2O$, Vapeur.

| t. | p. | $\frac{p}{\pi}$ |
|---|---|---|
| —15° | 0.17 mm. | 0.117 |
| 0° | 0.59 " | 0.129 |
| 10° | 1.25 " | 0.137 |
| 20° | 2.48 " | 0.143 |
| 25° | 3.40 " | 0.145 |
| 30° | 4.64 " | 0.147 |
| 35° | 6.26 " | 0.150 |
| 40° | 8.53 " | 0.155 |
| 45°.3 | 11.77 " | 0.162 |

VI. $CaCl_2.H_2O$, $CaCl_2 \approx xH_2O$ Vapeur.

| t. | p. | $\frac{p}{\pi}$ | S. | x. |
|---|---|---|---|---|
| | m.m. | | | |
| 175°.5 | 842 | 0.124 | 297 | 2.07 |
| 180° | 910 | 0.121 | 300 | 2.05 |
| 185° | 1006 | 0.119 | 302.5 | 2.04 |
| 190° | 1114 | 0.118 | 305 | 2.02 |
| 195° | 1230 | 0.117 | 308 | 2.00 |
| 200° | 1354 | 0.116 | 311 | 1.98 |
| 205° | 1491 | 0.115 | 314 | 1.96 |
| 235° | — | — | 332 | 1.86 |
| ±260° | — | — | ±347 | ±1.8 |

VII. $CaCl_2.6H_2O$, $CaCl_2.4H_2O\alpha$, Vapeur.

| t. | p. | $\frac{p}{\pi}$ |
|---|---|---|
| —15° | 0.27 mm. | 0.190 |
| 0° | 0.92 " | 0.200 |
| 10° | 1.92 " | 0.210 |
| 20° | 3.78 " | 0.212 |
| 25° | 5.08 " | 0.216 |
| 29.°8 | 6.80 " | 0.218 |

VIII. $CaCl_2.6H_2O$, $CaCl_2.4H_2O\beta$, Vapeur.

| t. | p. | $\frac{p}{\pi}$ |
|---|---|---|
| —15° | 0.22 mm. | 0.153 |
| 0° | 0.76 " | 0.165 |
| 10° | 1.62 " | 0.177 |
| 20° | 3.15 " | 0.182 |
| 25° | 4.32 " | 0.185 |
| 29°.2 | 5.67 " | 0.188 |

X. $CaCl_2.2H_2O$, $CaCl_2.H_2O$, Vapeur.

| t. | p. | $\frac{p}{\pi}$ |
|---|---|---|
| 65° | 13 mm. | 0.070 |
| 78° | 24 „ | 0.074 |
| 100° | 60 „ | 0.080 |
| 129° | 175 „ | 0.089 |
| 155° | 438 „ | 0.107 |
| 165° | 607 „ | 0.115 |
| 170° | 715 „ | 0.120 |
| 175°.5 | 842 „ | 0.124 |

C. Equilibres entre deux phases:

$CaCl_2 \approx xH_2O$ et vapeur.

| x = 2.2 | | | x = 3.2 | | | x = 3.9 | | | x = 4.75 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| t. | p. | $\frac{p}{\pi}$ | t. | p. | $\frac{p}{\pi}$ | t. | p. | $\frac{p}{\pi}$ | t. | p. | $\frac{p}{\pi}$ |
| | mm. | | | mm. | | | mm. | | | mm. | |
| 160° | 570 | 0.123 | 135° | 420 | 0.178 | 90° | 90 | 0.171 | 45° | 11.5 | 0.162 |
| 165° | 651 | 0.1235 | 140° | 492 | 0.181 | 95° | 114 | 0.180 | | | |
| 170° | 751 | 0.1245 | 150° | 682 | 0.190 | 100° | 152 | 0.200 | | | |
| 180° | 980 | 0.127 | 154° | 760 | 0.191 | 146° | 760 | 0.236 | 138° | 7.60 | 0.299 |
| 190° | 1310 | 0.139 | | | | | | | | | |

| x = 6.0 | | | x = 8.55 | | | x = 11.2 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| t. | p. | $\frac{p}{\pi}$ | t. | p. | $\frac{p}{\pi}$ | t. | p. | $\frac{p}{\pi}$ |
| | mm. | | | mm. | | | mm. | |
| 30° | 6.6 | 0.209 | 18° | 5.1 | 0.333 | -10° | 0.97 | 0.431 |
| | | | 100° | 349 | 0.460 | 100° | 444 | 0.584 |
| 130° | 760 | 0.374 | 120° | 760 | 0.510 | 114° | 760 | 0.618 |

## CHAPITRE V.

### Relations thermodynamiques pour les tensions de vapeur des différents systèmes d'un sel et de l'eau. Application au cas de $CaCl_2$. Revue générale des autres sels.

Il est intéressant de considérer à présent les résultats obtenus soit pour la concentration de la vapeur, soit pour la concentration du liquide, du point de vue de la thermodynamique, afin d'en déduire si les variations de ces concentrations avec la température pour les différents systèmes, dont l'équilibre a été étudié dans les trois premiers chapitres, est en accord avec la quantité de chaleur absorbée dans la transformation de ces systèmes. Cette étude permettra de tirer quelques conclusions générales pour la conduite de sels autres que le chlorure de calcium.

En laissant de côté les systèmes qui ne renferment pas la phase gazeuse, il y a à distinguer trois formes d'équilibre: 1°. deux hydrates et la vapeur d'eau; 2°. dissolution non saturée et la vapeur d'eau; 3°. dissolution saturée en présence de sel non-dissous et de la vapeur d'eau. Examinons ces trois cas de suite.

I. Equilibre entre deux hydrates et la vapeur d'eau. Je n'ai que peu de mots a dire sur cette forme d'équilibre, parce que la mesure des tensions de tels systèmes, formés de $CaCl_2$ et de $H_2O$, n'était pas le but principal de mon étude.

On sait que la mesure des tensions d'hydrates salins n'avait pas donné de résultats satisfaisants avant l'année précédente. Les recherches de M. Frowein [1]) ont alors démontré pour plusieurs sels, non seulement que l'on peut atteindre des valeurs concordantes pour ces tensions; mais

1) Zeits. Phys. Chemie I, 5 et 362.

surtout que la variation des tensions avec la température s'accorde entièrement avec la chaleur de combinaison de l'hydrate inférieur avec la quantité d'eau nécessaire pour former l'hydrate supérieur.

Soit cette quantité de chaleur, calculée pour 1 mol. d'eau liquide combinée $= Q$; la chaleur interne de vaporisation d'une molécule d'eau $= r$, et p la tension des deux hydrates, la relation existe:

$$T\frac{dp}{dt} - p = 423\,\frac{Q+r}{dV} = 423\,p\,\frac{Q+r}{RT}$$

R étant la constante des gaz pour une quantité moléculaire $= 846$.

On en déduit aussi:

$$\frac{dlp}{dt} = \frac{1}{T} + \frac{Q+r}{2T^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

La tension de l'eau étant $= \pi$ on a également:

$$\frac{dl\pi}{dt} = \frac{1}{T} + \frac{r}{2T^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

ou par substraction:

$$\frac{dl\,\frac{p}{\pi}}{dt} = \frac{Q}{2\,T^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

M. Frowein fixa l'attention sur le fait que, Q étant toujours positif, il découle de la formule que le rapport $\frac{p}{\pi}$ doit s'accroître avec la température pour les systèmes envisagés de deux hydrates et de la vapeur d'eau.

Le désaccord des recherches antérieurs avec cette règle s'explique aisément par l'influence énorme, qu'exercent même de petites inexactitudes dans les valeurs de p.

J'ai déjà remarqué (p. 54) que les tensions mesurées des différents hydrates de $CaCl_2$ ne présentent non plus une grande exactitude, surtout parce qu'il était impossible d'introduire dans l'appareil un intime mélange de poudre fine.

On ne peut donc espérer calculer des valeurs obtenues même approximativement la valeur de Q.

Cependant l'exactitude est assez grande pour que les valeurs de $\frac{p}{\pi}$ obéissent à la règle posée, qu'elles s'accroissent avec la température, comme on peut le voir dans les tables VII—X p. 79, où ces valeurs sont insérées.

## II. Tensions des dissolutions sans sel solide.

1. La première relation thermodynamique à l'égard des dissolutions salines, date de 1858. M. Kirchhoff donna alors une formule pour la chaleur de dissolution d'un sel, qui, en indiquant par Q la chaleur développée par la formation d'une dissolution saturée de 1 mol. d'eau et de la quantité nécessaire du sel, prend la même forme que la formule (3) [1]).

En même temps il donna une formule plus compliquée pour la chaleur de dilution d'une dissolution saline. Cette formule prend cependant la même forme, si l'on indique par Q la chaleur développée par l'addition d'une molécule d'eau liquide à une dissolution, dont la quantité est assez grande pour que sa composition ne varie guère par cette addition.

Dans ce cas la formule (3) donne donc un rapport entre la variation de la tension d'une dissolution à concentration constante et la chaleur de dilution avec l'eau liquide.

---

1) La formule de M. Kirchhoff (Pogg. Ann. 103. 200) est:

$$Q = m \frac{R}{K} (\alpha + t)^2 \frac{dl \frac{\mu_1}{\pi_1}}{dt} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Q est ici la chaleur de dissolution à saturation d'une partie de sel en m parties d'eau, R la constante des gaz, $K = 423$, $\alpha = 273$, $\mu_1 =$ la tension de la dissolution saturée; $\pi' =$ tension de l'eau pure. Si l'on change maintenant les parties en molécules, R devient égal à 846, $\frac{R}{K} = 2$ et $\frac{Q}{m} =$ chaleur de dissolution à saturation dans une molécule d'eau, soit $= Q$, et l'on obtient:

$$Q = 2 T^2 \frac{dl \frac{p}{\pi}}{dt} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

La formule (3) ou (5) n'est exacte que si 1°. les lois de Boyle et Gay-Lussac ont de la valeur pour la vapeur d'eau, et 2°. si le changement de volume est pris égal au volume de la vapeur.

M. Kirchhoff tire la conclusion, que la valeur du rapport $\frac{p}{\pi}$ doit s'accroître avec la température, si la dilution développe de la chaleur. Il a voulu vérifier sa formule en calculant les tensions de dissolutions de $H_2SO_4$ [1]) en se basant sur les chaleurs de dilution déterminées par M. Thomsen. Les tensions calculées ne s'accordent avec les valeurs mesurées par M. Regnault, que pour les dissolutions étendues.

2. Dans le cas des dissolutions salines la formule fut bientôt révoquée en doute, parce que Wüllner [2]) trouva pour le rapport $\frac{p}{\pi}$ une valeur constante pour toutes les températures dans plusieurs sels, quoique la chaleur de dilution des dissolutions employées ne fût pas nulle.

Dans les derniers temps [3]) M. Emden a publié une longue série d'observations sur les tensions de dissolutions non saturées, qui conduisent encore au résultat que le rapport $\frac{p}{\pi}$ reste constant entre 20° et 100° pour toutes les dissolutions examinées.

M. Arons [4]) a tâché d'éliminer ce désaccord avec la théorie, en substituant pour la formule $pv = RT$, dans le cas de la vapeur d'eau, la formule de Clausius. Dans ce cas le rapport $\frac{p}{\pi}$ peut rester constant sans que Q soit nulle. Le résultat de son calcul pour les dissolutions de $NaAzO_3$ ne s'accorde cependant qu'assez mal avec les chaleurs de dilution empruntées à Thomsen.

---

1) Pogg. Ann. 104, 612.
2) „ „ 105. 89.
3) Wiedem. Ann. 31, 145.
4) „ „ 25, 408.

M. HELMHOLTZ [1]) démontra cependant, combien il est difficile d'obtenir des observations exactes des tensions de dissolutions salines à de basses températures; et comment une erreur constante, quoique petite, influence notablement sur le rapport $\frac{p}{\pi}$; tandis qu'au contraire la déviation de la loi de BOYLE-GAY LUSSAC peut être entièrement négligée. A la fin — M. TAMMANN [2]) conclut d'après ses observations récentes à la probabilité de la loi de KIRCHHOFF, sans en fournir cependant des preuves décisives.

Je suis d'accord avec M. HELMHOLTZ, que le désaccord entre les expériences et la formule de KIRCHHOFF, ne peut être attribué qu'à la défectuosité des expériences; et je veux indiquer comme cause nouvelle le fait, qu'on n'a pas assez varié la température et surtout la concentration des dissolutions étudiées.

3. Pour le cas spécial des dissolutions de $CaCl_2$, une même incertitude règnait jusqu' à ce jour. Toutes les dissolutions connues de ce sel donnent une valeur positive pour la chaleur de dilution. Cependant les recherches de M. EMDEN [3]) ne montrent pas avec certitude un accroissement de la valeur de $\frac{p}{\pi}$ avec la température entre 20° et 95°, pour les dissolutions qui contiennent de 12.5 à 20 parties de $CaCl_2$ sur

1) WIEDEM. Ann. 27, 508.

2) Mémoires Acad. Petersbourg. T 35 No. 9, 157. Les premières expériences de ce savant étaient en partie en désaccord avec cette loi.

3) l. c.

Valeurs de $\frac{p}{\pi}$

| Parties de $CaCl_2$ | 12.55 | 15.10 | 19.75 | 20.21 |
|---|---|---|---|---|
| 20° | 0.935 | 0.910 | 0.880 | 0.877 |
| 95° | 0.932 | 0.921 | 0.884 | 0.881 |

100 p. d'eau. Les expériences de M. Bremer [1]) entre 15° et 68° sur les dissolutions, contenant de 7 à 24 parties de $CaCl_2$, montrent tantôt un accroissement, tantôt une diminution de cette valeur. Seules les premières expériences de M. Tammann [2]) démontrent un tel accroissement entre 37° et 100° pour les dissolutions contenant de 8 à 30 parties de $CaCl_2$. Mais la valeur de ces expériences est rendue douteuse par l'auteur lui-même dans sa dernière publication [3]).

4. Mes observations sur les tensions, communiquées dans le Chapitre III, fournissent maintenant les données, qui peuvent démontrer l'accroissement de la valeur de $\frac{p}{\pi}$ avec la température pour plusieurs concentrations de la dissolution, plus fortes que celles qui ont été employées par les auteurs nommés. Les séries IIb, IIIb, et IVb comprennent des tensions de dissolutions sans sel solide et à compositions constantes et connues. Je n'ai qu'à calculer les valeurs de $\frac{p}{\pi}$ en employant les tensions connues de l'eau. En outre les courbes de tensions des dissolutions saturées des différents hydrates fournissent encore plusieurs valeurs pour des dissolutions de composition connue, que j'ai comparées aux tensions déterminées par M. Tammann (second mémoire) à

1) Ce Rec. VI, 136 tableau.
2) Wiedem. Ann. 24,523

Valeurs de $\frac{p}{\pi}$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 37° | 0.945 | 0.900 | 0.888 | 0.782 |
| 100° | 0.967 | 0.930 | 0.915 | 0.810 |
| Parties de $CaCl_2$ | 8.04 | 14.34 | 16.81 | 30.19 |

3) Mémoires Pétersbourg. T 35. No. 9 page 4.

100° pour la même concentration, et au point d'ébullition cherché (pour cette même concentration) dans les tables de M. Legrand et M. Gerlach (qui ne diffèrent pas plus de 2 degrés lorsque les concentrations ne sont pas trop fortes). J'ai réuni ces valeurs et les valeurs calculées de $\frac{p}{\pi}$ dans les tables suivantes, où j'ai désigné les nombres empruntés à M. Tammann par T, ceux de M. Legrand ou Gerlach par LG.

| Conc. = 280.1 | | | Conc. = 192.5 | | | Conc. = 158 | | | Conc. = 130 | | | Conc. = 102.7 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| t. | p. | $\frac{p}{\pi}$ | t. | p. | $\frac{p}{\pi}$ | t. | p. | $\frac{p}{\pi}$ | t. | p. | $\frac{p}{\pi}$ | t. | p. | $\frac{p}{\pi}$ |
| 160° | 570 | 0 123 | 135° | 420 | 0.178 | 90° | 90 | 0.171 | 45° | 11.5 | 0.162 | 30° | 6.6 | 0.209 |
| 165° | 651 | 0.1235 | 140° | 492 | 0.181 | 95° | 114 | 0.180 | | | | | | |
| 170° | 751 | 0.1245 | 150° | 682 | 0.190 | 100° | 152 | 0.200 | | | | | | |
| 180° | 980 | 0.127 | 154° | 760 | 0.191 | 146° | 760 | 0.236 | 138° | 760 | 0.296 | 130° | 760 | 0.374 |
| 190° | 1310 | 0.139 | LG | | | LG | | | LG | | | LG | | |

| Conc. = 72 | | | Conc. = 55 | | |
|---|---|---|---|---|---|
| t. | p. | $\frac{p}{\pi}$ | t. | p. | $\frac{p}{\pi}$ |
| 18° | 5.1 | 0.333 | —10° | 0.97 | 0.431 |
| 100° T | 349 | 0.460 | 100° T | 444 | 0.584 |
| 120° LG | 760 | 0.510 | 114° LG | 760 | 0.618 |

Ces tables démontrent l'accroissement de la valeur de $\frac{p}{\pi}$ avec la température, pour les dissolutions entre les concentrations de 55 à 280 parties de $CaCl_2$ sur 100 parties d'eau. Ce résultat est donc d'accord avec la valeur positive de la chaleur de dilution de tous ces liquides, comme l'exige

la formule de M. Kirchhoff. Une vérification numérique n'est pas encore possible, parce que ces quantités de chaleur n'ont pas encore été mesurées.

Il n'y a aucune doute que les dissolutions moins concentrées n'obéissent également à cette loi. La valeur de $\frac{p}{\pi}$ ne peut être indépendante de la température que pour les dissolutions tellement diluées, que la chaleur de dilution devient négligeable; c'est à dire pour une partie fort petite de la série de concentrations possibles.

5. J'aurais pu ajouter dans les tables précédentes les diminutions relatives des tensions, produites par 1 partie ou 1 molécule de $CaCl_2$ sur 100 parties ou molécules de $H_2O$; valeurs qui selon M. Wüllner [1]) seraient constantes pour les dissolutions de concentrations entre 7.5 et 30, si l'on fait le calcul non pour $CaCl_2$ mais pour $CaCl_2 . 6 H_2O$. Il va sans dire qu'on ne pourrait faire ce calcul pour les dissolutions qui contiennent moins de $6 H_2O$; c'est à dire pour la plupart des dissolutions qui peuvent exister. Il serait également inutile de faire un tel calcul en acceptant $CaCl_2 . 4 H_2O$ ou tel autre hydrate, ou même pour $CaCl_2$ anhydre. Aussitôt qu'on ne se borne plus à envisager des liquides à concentrations fort peu différentes, on obtient dans tous ces cas pour la diminution relative et moléculaire des tensions, des valeurs qui changent continuellement avec la concentration, et qui démontrent de la manière la plus décisive la futilité de l'opinion, qu'on pourrait de cette manière découvrir quelles complexes moléculaires il faudrait accepter dans la dissolution.

Les tensions des dissolutions fort concentrées de $CaCl_2$ confirment donc la conclusion, faite récemment par M. Tammann: que la loi de Wüllner n'est qu'une règle approximative entre des limites restreintes et pour des concentrations fort petites.

---

1) Poggend. Annalen 110, 574.

## III. Tensions des dissolutions en présence de sel solide.

1. La formule de M. Kirchhoff (p. 83) pour les dissolutions saturées n'a été appliquée qu'une seule fois. M. Moutier[1]) a calculé la chaleur de dissolution de $KAzO_3$ à 0°, en employant les tensions déterminées par M. Wüllner. Il trouva pour Q une valeur s'accordant assez bien avec celle déterminée par M. Person. Encore la dissolution considérée n'était pas entièrement saturée.

M. Tammann, à la suite d'un grand nombre d'expériences, compare le changement de la valeur de $\frac{p}{\pi}$ avec la température et la chaleur de dissolution à saturation du sel. D'après la formule

$$\frac{dl\,\frac{p}{\pi}}{dt} = \frac{Q}{2\,T^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

le rapport $\frac{p}{\pi}$ croît avec la température pour les sels qui se dissolvent avec dégagement de chaleur; dans le cas contraire il diminue lorsque la température s'élève. Dans son premier mémoire M. Tammann aboutit à la conclusion, que parmi les trente huit sels étudiés, qui se dissolvent avec absorption de chaleur, il n'y en a que onze pour lesquels le rapport $\frac{p}{\pi}$ diminue si la température s'accroît, conformément à la formule. Dans son second mémoire[2]) l'auteur trouve une concordance beaucoup plus grande, en considérant les chaleurs de dissolution des sels anhydres, qui sont pour plusieurs de ces sels positives, tandis que les chaleurs de dissolution des hydrates employés étaient négatives.

---

1) Ann. Chim. Phys. 4] 28, 515.
2) l. c. page 162.

Or-cette manière d'opérer est entièrement inadmissible, et les conclusions nouvelles sont sans aucune valeur; parce qu'il faut considérer naturellement la chaleur de dissolution de l'hydrate même qui se trouve au sein de la dissolution, dont on veut considérer les tensions. C'est la faute commune de ne pas faire attention à l'état d'hydratation du sel qui est en équilibre avec la dissolution.

Les premières conclusions n'ont cependant pas une valeur plus grande, car en réalité M. Tammann n'a déterminé pour aucun sel les tensions des dissolutions saturées, mais il a étendu le résultat pour la valeur de $\frac{p}{\pi}$ chez les dissolutions concentrées, sur les dissolutions saturées. Or-le postulat, que la variation du rapport $\frac{p}{\pi}$ avec la température aura le même signe pour les dissolutions concentrées, que pour les dissolutions saturées, n'est point du tout évident. Même si l'on part d'une dissolution saturée à une certaine température, il y a cette différence fondamentale, que dans le premier cas on considère la variation du rapport $\frac{p}{\pi}$, la concentration restant constante; tandis que dans le cas que le sel non dissous se trouve au sein de la dissolution, on considère la variation de $\frac{p}{\pi}$ avec la température, la concentration du liquide changeant en même temps.

Les tensions des dissolutions de $CaCl_2$, saturées d'un des hydrates nommés, et communiquées dans la Chapitre III, forment la première série d'observations pour les dissolutions saturées d'un sel. Nous verrons que pour toute la courbe de l'hydrate $CaCl_2 . 6 H_2O$ le rapport $\frac{p}{\pi}$ diminue si la température s'élève, en accord avec la valeur négative de la chaleur de dissolution de cet hydrate; tandisque sur les courbes de tensions des dissolutions des autres hydrates le rapport $\frac{p}{\pi}$ tantôt diminue, tantôt s'accroît avec la température.

Les conclusions défavorables de M. Tammann ne peuvent

donc être acceptées. Le premier sel étudié, $CaCl_2 . 6 H_2O$, donne des tensions pour sa dissolution saturée, qui s'accordent — même numériquement — avec la formule théorique.

2. Récemment M. Duhem [1]), se fondant sur les énoncés erronés de M. Tammann, avait entrepris une révision de la formule employée par M. Moutier, pour la chaleur de dissolution des sels, qu'il envisage comme étant déduite de la formule de M. Kirchhoff pour la chaleur de dilution des dissolutions. Or-ce n'est pas ainsi. La formule, qui a servi pour point de départ à M. Moutier est la même que celle donnée par M. Kirchhoff, non pour la chaleur de dilution, mais pour la chaleur de dissolution du sel solide. C'est donc une erreur, si M. Duhem croît que sa critique laisse intacte la formule originelle de M. Kirchhoff.

Le désaccord de cette formule avec l'expérience ayant été réfuté ci-dessus, cette formule n'aurait besoin d'autre rectification que pour le cas que les lois de Boyle et Gay-Lussac n'aient plus de valeur pour la vapeur d'eau. C'est cette correction que M. Duhem a apportée dans la nouvelle formule, qu'il déduit de la théorie du potentiel thermodynamique. Elle a l'avantage qu'elle est tout à fait générale, et permet par de légères modifications, de calculer la chaleur de dissolution dans des quantités d'eau plus grandes que celles nécessaires à la saturation, dans une dissolution préexistante, et encore d'autres quantités de chaleur. Cependant-aussi longtemps que la relation qui existe entre la température, la pression et le volume de la vapeur d'eau, n'est pas exactement connue, l'application de la nouvelle formule est impossible. En outre elle contient la relation entre la température, la concentration, et la tension d'une dissolution quelconque, relation qui n'est pas connue dans la plupart des cas.

---

1) Ann. scient. Ecole Norm. (3) 4, 381. 1887 et Zeits. Phys. Chemie II, 568, 1888.

Pour les pressions qui ne sont pas trop grandes, lorsque l'écart de la vapeur d'eau des lois de BOYLE et GAY-LUSSAC peut être négligé, la formule de KIRCHHOFF mérite donc encore la préférence, si l'on déduit les valeurs de $\frac{dp}{dt}$ directement de la courbe des tensions saturées, déterminées par l'expérience.

3. La formule de M. KIRCHHOFF a été reproduite sous deux formes différentes. D'abord M. le CHATELIER [1]) a donné une formule pour la tension de la dissolution d'un sel hydraté, en fonction de sa chaleur de dissolution, qui ne diffère de celle de M. KIRCHHOFF que par le fait, qu'il a introduit le nombre de molécules d'eau dans l'hydrate sec. Comme il n'a employé cette formule que pour en déduire une autre pour la variation de la concentration des dissolutions saturées, je puis la laisser, pour revenir à cette dernière formule dans le chapitre dernier.

4. A peu près en même temps que M. LE CHATELIER, M. VAN DER WAALS [2]) proposa sa formule générale pour l'équilibre de trois phases de deux corps, une solide, une liquide et une gazeuse; qui embrasse comme cas spécial l'équilibre entre un sel, sa dissolution et la vapeur d'eau.

Le mérite spécial de cette formule est, qu'elle conduit à la découverte de trois branches pour la courbe (p, t) des équilibres mentionnés. Ce résultat fut atteint par l'introduction dans la formule des concentrations des phases solide et liquide, et par une division propre de la quantité de chaleur, qui entre en ligne de compte.

J'ai envisagé déjà en général à la fin du Chapitre III les courbes des tensions des différents hydrates de $CaCl_2$;

---

1) Compt. Rend. 100, 50. 1885.

2) Séance de l'acad. royale à Amsterdam du 28 Févr. 1885. Ce Rec. IV, 135.

pour voir quelles branches de la courbe générale (voyez fig. 8) étaient réalisées dans cette étude.

Il reste maintenant à établir à quel degré la direction de ces courbes se trouve en accord avec la formule thermodynamique. On pourrait à cet effet appliquer la formule, employée auparavant [1]) pour les hydrates de gaz, aux hydrates salins; mais je crois qu'il est préférable de la déduire de nouveau pour ce cas spécial.

Envisageons par exemple un hydrate $CaCl_2 . c H_2O$ au sein de sa dissolution saturée de la composition $CaCl_2 \approx x H_2O$. Supposons, comme c'est le cas ordinaire (voyez p. 57), que $x > c$, c'est à dire que nous envisageons des dissolutions appartenant à la branche II (IIa ou IIb) de la courbe des tensions.

Soient p la tension et t la température. Nous acceptons pour la vapeur d'eau les lois de Boyle et de Gay-Lussac soit: $pv = RT$, dans laquelle formule $R = 846$ pour une quantité moléculaire.

Soit $Q_{fus}$ la chaleur de fusion d'une molécule $CaCl_2.cH_2O$;

„ $Q_x^c$ la chaleur nécessaire pour expulser 1 mol. de $H_2O$ en vapeur, d'une dissolution $CaCl_2 \approx c H_2O$, de sorte qu'elle change en $CaCl_2 \approx x H_2O$.

Alors la chaleur nécessaire pour transformer 1 mol. $CaCl_2 \approx x H_2O$ en 1 mol. $CaCl_2 . c H_2O$ et $(x - c)$ mol. de vapeur d'eau est égale à:

$$423 \times [(x - c) Q_x^c - Q_{fus}] \text{ KGM.}$$

Or-d'après la relation thermodynamique:

$$T \frac{dp}{dt} = \frac{Q}{dv}$$

on obtient, en négligeant devant le volume de $(x - c)$ mol. de vapeur le changement de volume de la dissolution:

$$T \frac{dp}{dt} = 423 \frac{(x - c) Q_x^c - Q_{fus}}{v (x - c)}$$

---

1) Ce Rec. V, 339.

ou, en substituant pour le volume d'une molécule de vapeur : $v = \frac{846\,T}{p}$,

$$\frac{dlp}{dt} = \frac{(x - c)\,Q_x^c - Q_{fus}}{2\,T^2\,(x - c)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Dans cette formule [1]) le numérateur représente la chaleur nécessaire pour expulser (x — c) mol. de vapeur d'une dissolution qui va alors déposer 1 mol. d'hydrate. Cette quantité est donc aussi égale à la chaleur développée par la dissolution d'une molécule d'hydrate au moyen de (x — c) molécules de vapeur.

L'expression $\frac{(x - c)\,Q_x^c - Q_{fus}}{x - c}$ représente : la chaleur nécessaire pour la vaporisation d'une molécule d'eau de la dissolution saturée, ou bien la chaleur développée par la formation d'une dissolution saturée au moyen d'une molécule de vapeur (de la tension p) et la quantité de sel nécessaire $\left(\frac{1}{x - c}\text{ molécules}\right)$.

On peut tirer les conclusions suivantes de l'équation (6). Pour les températures peu éloignées du point de fusion de l'hydrate, la valeur de x différera peu de c et (x — c) sera fort petit. La chaleur de fusion sera alors plus grande que la chaleur d'absorption de (x — c) molécules de vapeur et le numérateur sera donc négatif. La valeur de $\frac{dp}{dt}$ est donc aussi négative. On a la branche IIa de la courbe générale (fig 8).

A mesure qu'on s'éloigne du point de fusion et que la différence (x — c) devient de plus en plus grande, le premier terme

---

1) La formule est ici plus exacte que dans le cas des hydrates de gaz, parce qu'elle néglige alors la vapeur d'eau dans le gaz, qui ne sera pas toujours très petite, tandis que la quantité de $CaCl_2$ dans la vapeur est sans doute entièrement négligeable.

du numérateur devient de plus en plus grand, et la valeur négative du numérateur et de $\frac{dp}{dt}$ de plus en plus petite.

Elle deviendra zéro au moment où $(x - c)\ Q_x^c = Q_{fus}$. C'est dans le point O de la courbe, ou elle a une tangente horizontale.

Dès ce point, la valeur de x croissant toujours à mesure qu'on s'avance vers des températures plus basses, le numérateur devient positif, ce qui donne une valeur positive pour $\frac{dp}{dt}$. On passe sur la branche IIb, (OB) de la courbe.

Si nous supposons au contraire $x < c$, et que nous envisageons donc les dissolutions saturées, qui contiennent moins d'eau que l'hydrate (comme elles se présentent chez $CaCl_2 . 6\ H_2O$), la formule (6) se transforme en:

$$\frac{dlp}{dt} = \frac{(c - x)\ Q_x^c + Q_{fus}}{2\ T^2\ (c - x)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6a)$$

Le numérateur est ici toujours positif, représentant la chaleur nécessaire pour la fusion de 1 mol. d'hydrate et l'expulsion de $(c - x)$ mol. de vapeur. C'est le cas sur la branche I (CD) de la courbe.

Je rappelle que la courbe des tensions pour la dissolution saturée de $CaCl_2 . 6\ H_2O$ présente les branches I, IIa, IIb; les courbes pour les deux hydrates à $4\ H_2O$ seulement la branche IIb; celle pour $CaCl_2 . 2\ H_2O$ la branche IIb et une partie de IIa; celle pour $CaCl_2 . H_2O$ seulement la branche IIb (voyez p. 58 et 59 et fig. 6 et 7).

5. Il convient maintenant de vérifier autant que possible les formules (6) et (6a). Commençons par (6).

Cette formule était fort commode pour l'application au cas des hydrates de gaz, la chaleur de fusion de l'hydrate et les chaleurs d'absorption du gaz dans l'eau jusqu' à concentration désirée pouvant être déterminées directement. Ce n'est pas le cas pour le système d'un sel et de l'eau. La plupart

des hydrates de $CaCl_2$ ne peuvent entrer en fusion sans décomposition, et la mesure de la chaleur d'absorption de la vapeur d'eau dans une dissolution saline ne peut pas être effectuée facilement et n'a été faite pour aucun sel.

Il est donc préférable de diviser le numérateur des équations en d'autres facteurs, qui soient plus faciles à déterminer. On peut p. e. se représenter que la transformation de 1 mol. d'hydrate solide et (x — c) moléc. de vapeur en 1 mol. de la dissolution s'accomplisse en deux phases: condensation de (x — c) moléc. de vapeur d'eau et dissolution de 1 mol. d'hydrate dans l'eau liquide. Or-la dernière opération n'étant pas réversible, on ne peut pas égaler la quantité de chaleur dans l'équation (6) à la somme de ces deux quantités, parce que le travail extérieur n'est pas égal dans ces deux cas. Il vaut mieux changer la formule (6) de sorte, que le numérateur n'exprime que le changement d'énergie interne. En employant les signes $Q_x^c$ et $Q_{fus}$ dans ce dernier sens, elle devra être transformée en:

$$T\frac{dp}{dt}-p=p\frac{(x-c)Q_x^c-Q_{fus}}{2T(x-c)} \quad \text{ou} \quad \frac{dlp}{dt}=\frac{1}{T}+\frac{(x-c)Q_x^c-Q_{fus}}{2T^2(x-c)} \quad . \quad . \quad (7)$$

La différence d'énergie interne entre (x — c) mol. de vapeur et 1 mol. d'hydrate d'un côté et 1 mol. de dissolution de l'autre côté, étant indépendante de la manière dont on transforme un système dans l'autre, le numérateur de (7) peut maintenant être remplacé par la somme de la chaleur interne de dissolution de 1 mol. d'hydrate en (x — c) mol. d'eau et de la chaleur de condensation de (x — c) mol. de vapeur.

La chaleur interne de dissolution peut être égalée à la chaleur totale, que l'on détermine dans les expériences thermochimiques: le travail extérieur étant presque nul dans cet acte. Nous la désignerons par $Q_c^x$.

Soit la chaleur totale de condensation d'une mol. de vapeur d'eau $= q$. Le travail extérieur gagné dans cet acte est égal à $p\,v = RT$ KGM, ou $\frac{RT}{423}$ calories $= 2\,T$ calories.

La chaleur de condensation interne pour 1 mol. d'eau est donc $q - 2T$, et le numérateur de l'équation (7) peut être remplacé par:

$$(x - c)(q - 2T) + Q_c^x$$

dans lequel q a la valeur $18 \times (606.5 - 0.695\,t)$.

L'équation (7) devient donc par substitution de la nouvelle valeur pour l'accroissement de l'énergie interne:

$$\frac{dlp}{dt} = \frac{1}{T} + \frac{(x - c)(q - 2T) + Q_c^x}{2T^2(x - c)} = \frac{(x - c)q + Q_c^x}{2T^2(x - c)} \quad . \quad (8)$$

Nous allons vérifier maintenant cette équation pour les hydrates de $CaCl_2$, en nous servant des déterminations thermochimiques de M. Thomsen.

6. Application de la formule (8) à l'hydrate $CaCl_2 . 6\,H_2O$. M. Thomsen (Thermoch. Unters. III, 109) donne les valeurs suivantes pour la chaleur de dilution des dissolutions de $CaCl_2$:

$$(CaCl_2 \approx x\,H_2O,\ y\,H_2O) = Q.$$

| x | y | Q |
|---|---|---|
| 10 | 90 | + 2355 cal. |
| 20 | 80 | 716 „ |
| 50 | 50 | 130 „ |
| 50 | 150 | 290 „ |

En outre on trouve p. 159 la chaleur de dissolution de l'hydrate solide un peu humide: $(CaCl_2 . 6.07\,H_2O, 194\,H_2O) = -4340$ cal. Toutes ces valeurs ont été déterminées à 18° C.

Nous allons calculer au-moyen de ces données les chaleurs de dissolution de l'hydrate solide avec différentes quantités d'eau. D'abord il est possible de corriger la dernière va-

leur. La dissolution saturée à 18° ayant la composition $CaCl_2 \approx 8.7H_2O$, on a:

$$38\,(CaCl_2 . 6\,07\,H_2O) = 37\,(CaCl_2 . 6\,H_2O) + CaCl_2 \approx 8.7H_2O.$$

En acceptant 2800 cal. pour la chaleur de dilution de cette dernière dissolution jusqu'à 200 $H_2O$ (valeur qu'on déduit facilement de la table I suivante ou plutôt de la courbe qui représente ces valeurs, par une légère extrapolation), on trouve pour la valeur de ($CaCl_2 . 6\,H_2O$, 194 $H_2O$): — 4530 calories. En acceptant encore pour la chaleur de fusion de $CaCl_2 . 6\,H_2O$ la valeur de M. Person: 40.7 cal. pour l'unité de poids = 8913 cal. pour une molécule d'hydrate, on aurait donc pour la chaleur de dilution d'une molécule d'hydrate fondu:

$$(CaCl_2 \approx 6\,H_2O,\ 194\,H_2O) = -\,4530 + 8913 = +\,4383.$$

En utilisant toutes ces données, on peut construire les deux tables suivantes:

Table I.
Chaleurs de dilution:
$CaCl_2 \approx xH_2O$, $(200-x)H_2O$.

| x | $Q_x^{200}$ |
|---|---|
| 6 | 4383 |
| 10 | 2515 |
| 20 | 875 |
| 50 | 290 |
| 100 | 160 |

Table II.
Chaleurs de dissolution:
$CaCl_2.6H_2O$, $(x-6)H_2O$.

| x | $Q_6^x$ |
|---|---|
| 6 | — 8913 |
| 10 | — 7045 |
| 20 | — 5405 |
| 50 | — 4820 |
| 100 | — 4690 |
| 200 | — 4530 |

La courbe AB (fig. 10) représente les dernières valeurs, en prenant pour abscisses le nombre x des molécules d'eau dans la dissolution formée; pour ordonnées les chaleurs de dissolution de l'hydrate solide. L'axe des abscisses ne pouvait être donnée dans la figure, parce qu'il trouve sa place beaucoup au-dessus de la courbe.

La première valeur de la table II n'est autre que la

chaleur de fusion de l'hydrate, qui doit être égale à la chaleur de dissolution dans 0 moléc. d'eau.

Les chaleurs de dilution de la table I, et en général toutes les chaleurs de dilution $[CaCl_2 \approx x\, H_2O,\ (y-x)\, H_2O)$ peuvent être déduites également de cette courbe pour toutes les valeurs de x et y entre 6 et 200, en prenant la différence des ordonnées pour les abscisses x et y.

La courbe peut nous servir maintenant pour trouver la chaleur de dissolution à saturation. Prenons la température de 0°. La dissolution saturée à cette température a la composition $CaCl_2 \approx 10.37\, H_2O$. En prenant donc l'ordonnée pour $x = 10.37$ on trouve:

$$Q_6^{10.37} = (CaCl_2 \,.\, 6\, H_2O,\ 4.37\, H_2O) = -\,6900 \text{ cal.}$$

La courbe n'étant déterminée que pour la température de 18°, il faudrait appliquer encore une correction pour 18°. Je l'ai omise ici et dans la suite, parce que le nombre des données sur les quelles la courbe a été construite est si petite, que l'incertitude dans la grandeur des ordonnées intermédiaires est beaucoup plus grande que la valeur de cette correction. Appliquons maintenant l'équation (8):

$$(x - c) = 10.37 - 6 = 4.37;\ q = 18 \times 606.5;\ T = 273,$$

donc: $$\frac{dlp}{dt} = \frac{4.37 \times 18 \times 606.5 - 6900}{2 \times 273^2 \times 4.37} = 0.0626$$

Pour comparer cette valeur calculée pour $\frac{dlp}{dt}$ avec l'observation, nous prenons les tensions, telles qu'elles ont été mesurées en m.m. de bromure de naphtaline; la valeur de $\frac{dlp}{dt} = \frac{\frac{dp}{p}}{dt}$ étant indépendante de la mesure qu'on a employée.

La courbe BO fig. 7 donne pour la température de 0° un accroissement de 1 millimètre de tension pour 1 degré, et la tension étant de 18 m.m., $\frac{dlp}{dt} = \frac{1}{18} = 0.055$.

Dans la table suivante je donne le résultat d'un tel calcul pour différents points de la courbe BOC fig. 7.

| | t | p | S | x | $Q^x_6$ | (x — 6) q | Q | $\frac{Q}{x-6}$ | $\frac{dlp}{dt}$ calculé | $\frac{dlp}{dt}$ observé |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Branche IIb | 0° | 18 | 59.5 | 10.37 | — 6900 | + 47707 | + 40807 | + 9338 | 0.0626 | 0.055 |
| | 10° | 32 | 65.0 | 9.49 | — 7175 | 37665 | 30490 | 8736 | 0.0545 | 0.047 |
| | 20° | 52 | 74.5 | 8.28 | — 7575 | 24320 | 17145 | 7520 | 0.0438 | 0.043 |
| | 25° | 62 | 82.0 | 7.52 | — 7900 | 16120 | 8220 | 5408 | 0.0305 | 0.026 |
| | 27° | 64 | 86.5 | 7.13 | — 8100 | 10580 | 2480 | 2200 | 0.0122 | 0.012 |
| | 28° | 64.5 | 89.0 | 6.93 | — 8250 | 9825 | 1575 | 1693 | 0.0094 | positif |
| Branche IIa | 28°.5 | 65 | 90.5 | 6.81 | — 8340 | 8550 | + 210 | + 260 | 0.0014 | ± 0 |
| | 29° | 64.5 | 92.5 | 6.67 | — 8435 | 7035 | — 1400 | — 2100 | — 0.012 | négatif |
| | 29°.5 | 64 | 95.5 | 6.46 | — 8550 | 4850 | — 3700 | — 8044 | — 0.045 | négatif |
| | 30° | 61 | 102.7 | 6.00 | — 8900 | 0 | — 8900 | ∞ | ∞ | ∞ |

Dans cette table t désigne la température;

p la tension en m.m. de naphtaline bromée du système $CaCl_2 . 6 H_2O$, dissolution et vapeur;

S la concentration de la dissolution saturée en parties de $CaCl_2$ sur 100 parties d'eau;

x le nombre des molécules d'eau dans cette dissolution sur 1 mol. de $CaCl_2$,

$Q^x_6$ la chaleur de dissolution à saturation d'une molécule $CaCl_2 . 6 H_2O$ en (x — 6) mol. de $H_2O$;

(x — 6) q la chaleur de condensation de (x — 6) mol. de vapeur d'eau;

Q le numérateur de l'équation (8) = (x — 6) q + $Q^x_6$;

$\frac{Q}{x-6}$ la quantité de chaleur qui entre dans l'équation pour chaque molécule d'eau vaporisée.

L'accord des valeurs calculées et observées de $\frac{dlp}{dt}$ est fort satisfaisant. Pour les températures au-dessus de 27° je n'ai pas déduit cette valeur de la courbe expérimentale, parce que le changement de sa direction est alors trop rapide pour en déduire avec quelque certitude le rapport $\frac{dp}{dt}$. La température (28°.5) qui correspond au maximum de tension, et qui indique le point de transition O entre les branches IIa et IIb de la courbe des tensions — coïncide

exactement avec la température pour laquelle la chaleur de transformation du système devient nulle.

La formule de M. VAN DER WAALS se trouve donc complètement vérifiée, et le système de $CaCl_2 . 6 H_2O$ avec dissolution saturée et vapeur d'eau fournit le premier exemple d'un système de deux corps en trois phases, qui montre en même temps les branches IIa et IIb [1]).

La branche IIa ne s'étend que jusqu'à deux degrés à peu près au-dessous du point de fusion. La cause en est evidente; c'est la valeur considérable de la chaleur de condensation de la vapeur d'eau, comparée à la chaleur de dissolution de l'hydrate. Une petite différence entre la composition du liquide et de l'hydrate suffit pour égaliser ces deux valeurs; et la quantité d'eau dans la dissolution croissant bien vite au-dessous du point de fusion -- la température est bientôt atteinte où la chaleur de transformation devient nulle.

Branche I de la courbe des tensions. Pour appliquer la formule sur la branche CD (fig. 7) de la courbe des tensions des dissolutions saturées de $CaCl_2 . 6 H_2O$, il faut transformer la formule (6a) d'une manière analogue à celle, employée pour la transformation de (6) en (8).

Nous obtenons alors:

$$\frac{dlp}{dt} = \frac{(c - x)\, q + Q_c^x}{2\, T^2 (c - x)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8a)$$

Ici $(c - x)\, q$ est de nouveau la chaleur de condensation de $(c - x)$ molécules de vapeur d'eau; mais $Q_6^x$, au lieu de la chaleur de dissolution de $CaCl_2 . 6 H_2O$ en $(x - 6)$ mol. d'eau, la chaleur de combinaison de $(6 - x)$ molécules d'eau avec $CaCl_2 \approx xH_2O$ + la chaleur de solidification du $CaCl_2 \approx 6H_2O$ formé.

Si les chaleurs de dilution (table I) étaient connues pour des valeurs de x plus petites que 6, et qu'ainsi la courbe BA fig. 10 pourrait être poursuivie au-dessous du point A,

---

1) Voyez l'aperçu des exemples observés jusqu'ici p. 58.

les ordonnées pour ces nouveaux points représenteraient la chaleur de fusion de $CaCl_2 . 6 H_2O$ + la chaleur d'expulsion de $(x-6) H_2O$. Cette ordonnée, prise positive, serait donc la valeur $Q_6^x$ pour les valeurs de $x < 6$, dont nous avons besoin. Cette valeur deviendra d'autant plus grande que x diffère plus de 6. C'est également le cas avec le terme $(c - x) q$. Le numérateur de (8a) est donc positif, et ainsi la valeur de $\frac{dlp}{dt}$, et également celle de $\frac{dp}{dt}$.

C'est le cas pour la courbe CD. La vérification numérique cependant est impossible, faute de connaissance des valeurs de $Q_6^x$ ponr $x < 6$. En outre la courbe CD n'est déduite qu'en liant les points C et D; elle n'est donc pas assez certaine.

### 7. Application à la courbe AB de la glace.

Comme il a été remarqué déjà pg. 58, la courbe pour la glace, en présence d'une dissolution de $CaCl_2$ et de la vapeur, peut être comparée elle-aussi à la branche I de la courbe générale et ainsi à la courbe CD pour $CaCl_2 . 6 H_2O$ [1]. Au point de vue théorique, on peut accepter l'existence de molécules $CaCl_2$ dans la vapeur; mais pratiquement cette quantité sera si minime, qu'on pourra dire que la transformation qui s'accomplit en fournissant de la chaleur, n'est autre que la volatilisation de la glace pure. La courbe AB ne différera donc pas de la courbe des tensions de la glace seule, et la dissolution de $CaCl_2$ devra régler sa concentration à chaque température d'après la tension de la glace.

---

1) Il va sans dire, que les branches IIa et IIb ne peuvent exister dans ce cas, parce que le corps solide ne contient pas de $CaCl_2$. Au-contraire la courbe de l'équilibre de la glace avec les dissolutions des gaz peut présenter ces deux branches, tandis qu'alors la branche I ne peut exister. J'ai indiqué cette analogie entre la glace et un hydrate de gaz, ce Rec. V, 380 etc. Dans ces cas on peut appliquer la même formule que pour les hydrates de gaz Aussi la courbe d'équilibre est alors tout à fait différente de celle de la glace pure.

La formule (8a), dans ce cas, ne peut donc trouver application pour le calcul.

8. Autre formule. La formule (8) peut être transformée dans la formule de M. Kirchhoff (p. 83) en y soustrayant la formule pour l'eau:

$$\frac{dl\pi}{dt} = \frac{q}{2\,T^2}$$

On obtient alors:

$$\frac{dl\,\frac{p}{\pi}}{dt} = \frac{Q_c^x}{2\,T^2\,(x-c)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 9)$$

On aurait pu appliquer cette dernière formule aussi bien que (8) aux dissolutions saturées de $CaCl_2 . 6\,H_2O$. L'équation (8) cependant a l'avantage, que le rapport entre p et t est déduit immédiatement de la courbe, qui représente les tensions observées — et qu'elle fait voir ainsi les deux branches IIa et IIb.

La formule (9) au contraire a l'avantage qu'elle ne contient dans le numérateur que la chaleur de dissolution à saturation. Sa valeur est négative pour tous les points de la courbe BOC, et même la valeur négative de $\frac{Q_6^x}{x-6}$ croît avec la température, comme on voit aisément dans la table p. 100. Le rapport $\frac{p}{\pi}$ doit donc diminuer aussi, et de plus en plus à mesure qu'on s'avance d'une température basse au point de fusion.

Les rapports $\frac{p}{\pi}$, ajoutés dans la table B II des tensions à la page 78, le démontrent. Ces rapports ont été représentés dans la fig. 11 en fonction de la température, pour les dissolutions de $CaCl_2 . 6\,H_2O$, par BH. On voit qu'ici il n'y a pas la différence de deux branches, qui se montrait dans la courbe (p, t), BOC fig. 7.

L'emploi de la formule originelle de M. Kirchhoff n'aurait donc pas expliqué cette particularité, qui s'était démontrée dans mes expériences. C'est pour cette raison que je ne l'ai pas employée pour la vérification théorique de la courbe des tensions.

L'application de la formule (9) démontre cependant, ce que j'ai déjà relevé pg. 90, que la diminution de $\frac{p}{\pi}$ avec température croissante, sur la courbe BO, est en accord parfait avec la chaleur négative de dissolution de $CaCl_2 . 6 H_2O$; de même que l'accroissement du rapport $\frac{p}{\pi}$ pour les dissolutions sans sel solide (p. 87) se trouva d'accord avec la chaleur positive de dilution de ces dissolutions. On a donc le droit de mettre de côté toutes les conclusions que M. Tammann avait tirées des observations sur les dissolutions sans sel solide, sur la conduite des dissolutions saturées.

Pour la branche I (CD) de la courbe (p, t) on déduit également

$$\frac{dl \frac{p}{\pi}}{dt} = \frac{Q_c^x}{2 T^2 (c - x)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9a)$$

D'après l'exposé pg. 102 il s'ensuit une valeur positive pour $\frac{dl \frac{p}{\pi}}{dt}$. Pour la petite partie de la courbe qui est connue, il y accord avec l'expérience, car on trouve dans les tables: à $29°.2 \frac{p}{\pi} = 0.188$ et à $30°.2 = 0.210$.

## 9. Données thermiques pour les autres hydrates.

L'application des formules (8) et (9) sur les autres hydrates de $CaCl_2$ ne peut pas aller aussi loin que pour l'hydrate à $6 H_2O$, faute de données thermiques nécessaires.

Il n'y a que les valeurs suivantes de M. Thomsen (Unters.

III, 160) pour les chaleurs de dissolution de quelques sels solides:

| N° | n | $CaCl_2.nH_2O$, $(200-n)H_2O$. |
|---|---|---|
| I | 0 | 17410 cal. |
| II | 1.67 | 10800 „ |
| III | 1.98 | 10036 „ |
| IV | 2.75 | 6927 „ |
| V | 3.49 | 3752 „ |
| VI | 3.76 | 2971 „ |

Ainsi qu'il a été remarqué par plusieurs auteurs, M. Thomsen en déterminant de telles quantités de chaleur, a operé avec des mélanges de deux hydrates, ou (si la déshydratation n'avait pas été uniforme) même de plus de deux. Il n'est donc pas permis de déduire les chaleurs de dissolution, pour les hydrates à nombres entiers de n, de la courbe qui représente les quantités de chaleur en fonction de n. En supposant les corps solides comme des mélanges de deux hydrates, deux déterminations seraient suffisantes pour calculer ces valeurs pour deux hydrates définis. Ainsi on calcule de II et III:

$$Q_1^{200} = 12450. \qquad Q_2^{200} = 9990.$$

Si l'on considère IV, V, VI comme des mélanges de $CaCl_2 . 2 H_2O$ et $CaCl_2 . 4 H_2O$, et qu'on les combine deux à deux, on obtient des valeurs assez divergentes:

$$Q_2^{200} \; 10140, \; 9870, \; 8060.$$
$$Q_4^{200} \; 1572, \; 2022, \; 2279.$$

Il reste possible que la discordance provient de ce que dans l'une des expériences le mélange a contenu $CaCl_2 . 4H_2O\alpha$, dans l'autre $CaCl_2 . 4 H_2O\,\beta$. On y voit de nouveau quelle incertitude règne sur toutes ces expériences, lorsqu'elles n'ont pas été faites sur des hydrates déposés de la dissolution.

Si nous acceptons pour $Q_2^{200}$ la valeur 9990, qui est assez certaine, parce que l'expérience III a été faite avec un

hydrate qui ne différait que peu de $2H_2O$, on déduit de IV, V, VI:

$$Q_4^{200} = 1820,\ 1611,\ 2016.$$

La chaleur de dissolution de $CaCl_2 . 4\,H_2O$ $\alpha$ ou $\beta$ reste donc incertaine pour plus de 200 calories. En acceptant comme valeur approximative 2000, on obtient au-moyen de la table I p. 98:

Table III.

Chaleurs de dissolution

$CaCl_2.4H_2O$, $(x-4)H_2O$.

| x | $Q_4^x$ |
|---|---|
| 6 | — 2383 |
| 10 | — 515 |
| 20 | + 1124 |
| 50 | + 1710 |
| 100 | + 1840 |
| 200 | + 2000 |

Pour représenter ces valeurs, la courbe AB fig. 10 peut encore servir; on n'a qu'à prendre un nouvel axe des abscisses, 6530 plus bas que l'axe pour les chaleurs de dissolution de $CaCl_2 . 6\,H_2O$. Cet axe est indiqué dans la figure 10. On y voit que la chaleur de dissolution devient nulle pour $x = \pm 12$, donc:

$$(CaCl_2 . 4\,H_2O,\ 8\,H_2O) = 0.$$

Pour les chaleurs de dissolution des hydrates à $2\,H_2O$, à $1\,H_2O$, et du sel anhydre, on calcule:

Table IV.

Chaleurs de dissolution:

$CaCl_2.2H_2O$, $(x-2)H_2O$.

| x | $Q_2^x$ |
|---|---|
| 6 | + 5607 |
| 10 | 7475 |
| 20 | 9115 |
| 50 | 9700 |
| 100 | 9830 |
| 200 | 9990 |

Table V.

Chaleurs de dissolution:

$CaCl_2.H_2O$, $(x-1)H_2O$.

| x | $Q_1^x$ |
|---|---|
| 6 | + 8067 |
| 10 | 9935 |
| 20 | 11575 |
| 50 | 12160 |
| 100 | 12290 |
| 200 | 12450 |

Table VI.

Chaleurs de dissolution:

$CaCl_2$, $xH_2O$.

| x | $Q_0^x$ |
|---|---|
| 6 | + 13027 |
| 10 | 14885 |
| 20 | 16535 |
| 50 | 17120 |
| 100 | 17250 |
| 200 | 17410 |

Ces données, qui n'ont de valeur que pour la température de 18°, peuvent encore être représentées par la courbe AB fig. 10, si l'on prend de nouveaux axes d'abscisses situés respectivement 7990, 10450, et 15410 plus bas que l'axe pour $CaCl_2 . 4 H_2O$.

En comparant les valeurs des tables II—VI on voit:

que la chaleur de dissolution de $CaCl_2 . 6 H_2O$ a une valeur toujours négative même pour la plus grande quantité d'eau;

que la chaleur de dissolution de $CaCl_2 . 4 H_2O$ est négative pour des quantités d'eau plus petites que 8 molécules, et dévient positive pour les quantités d'eau plus grandes.

Pour les hydrates à $2 H_2O$ et à $1 H_2O$ cette chaleur ne sera négative que pour des quantités d'eau fort petites et inconnues.

## 10. Application de la formule (9) aux hydrates inférieurs.

L'hydrate $CaCl_2 . 4 H_2O\ \alpha$. — La dissolution saturée contient entre 29°.8 et 45°.3 : 6.1 à 4.73 $H_2O$. Selon la table III la chaleur de dissolution est négative pour $x = 6$ et sera beaucoup plus négative pour $x = 4.73$. Selon la formule (9) la valeur du rapport $\frac{p}{\pi}$ doit donc diminuer si la température s'élève. C'est le cas pour les dissolutions saturées de $CaCl_2 . 4 H_2O\ \alpha$, même à partir de 15°, la plus basse température à laquelle la tension de cette dissolution a été mesurée, (voir la table BIII à la page 78). La concentration étant à 15° probablement (courbe HG fig. 2) 87 parties, la dissolution renferme $\pm$ 7.1 $H_2O$. On déduit de la courbe AB fig. 10 que la chaleur de dissolution est encore négative: $Q_4^{7.1} = -1570$.

Il y a donc concordance qualitative parfaite entre la formule (9) et les tensions observées.

Les valeurs de $\frac{p}{\pi}$ en fonction de la température sont représentées par la courbe HK fig. 11.

L'hydrate $CaCl_2 . 4 H_2O\ \beta$. — Les dissolutions contien-

nent entre 20° et 38°.4 : 5.93 — 4.83 $H_2O$. La chaleur de dissolution sera négative et croissante avec la température, ce qui est d'accord avec le décroissement de $\frac{p}{\pi}$ indiqué par la courbe DF fig. 11, construite d'après la table B IV p. 78.

L'hydrate $CaCl_2 . 2 H_2O$. — La valeur du rapport $\frac{p}{\pi}$, calculé pour les tensions des dissolutions de cet hydrate, s'accroît de 0.155 à 0.191 entre 40° et 95° environ, pour diminuer ensuite continuellement (voir courbe KL fig. 11 et table B V). Il faut donc nécessairement que la chaleur de dissolution $Q_2^x$ soit positive et diminuante de 40° à 95°, environ nulle à 95°, et ensuite négative et croissante jusqu'à 175°. A 95° la dissolution saturée a la composition $CaCl_2 \approx 4 H_2O$ environ. Les chaleurs de dissolution $Q_2^x$ seraient donc négatives pour les valeurs de x entre 2 et 4, et positives ensuite. Les expériences n'ont pas fait connaître encore ces quantités pour des valeurs de x plus petites que 6; mais on voit la possibilité qu'elles deviennent négatives, si x est assez petit.

L'hydrate $CaCl_2 . H_2O$. — Les valeurs de $\frac{p}{\pi}$ calculées pour la dissolution entre 175° et 205° sont à peu près égales, quoique diminuant un peu, (table B VI). On conclut donc que la chaleur de dissolution est négative, mais serait bientôt nulle, si l'on pouvait, à une température plus basse que 175°, obtenir des dissolutions plus riches en eau que 2.07 molécules — composition au point L. La chaleur de dissolution obtiendra une valeur négative plus grande, à mesure qu'on procède de ce point aux températures plus élevées, où la quantité d'eau dans la dissolution diminue.

Les chaleurs de dissolution de la table V sont toutes positives, parce qu'elles se rapportent à la formation de dissolutions plus diluées, que celles qui correspondent à la courbe LM de tensions.

L'anhydride $CaCl_2$. — Les tensions de ces dissolutions ne sont pas connues. On peut cependant prévoir que le

rapport $\frac{p}{\pi}$ sera (comme dans le cas de $CaCl_2 . 2 H_2O$) à partir de 260° (température à laquelle le sel anhydre apparaît) d'abord positif, ensuite négatif. En effet — le nombre de molécules d'eau, nécessaire pour donner une chaleur positive de la chaleur de dissolution, est d'autant plus petit que l'hydrate lui-même contient moins d'eau. Pour l'hydrate à $4 H_2O$ c'était environ 8 mol., pour l'hydrate à $2 H_2O$ c'était $\pm 2$ mol., pour l'hydrate à $1 H_2O$ environ 1 mol. Pour le sel anhydre la chaleur de dissolution sera donc sans doute positive à partir de $< 1$ mol. d'eau ajoutée. Or à 260° la dissolution renfermant probablement $1.8 H_2O$, la chaleur de dissolution $Q_0^{1.8}$ sera sans doute positive, et ainsi $\frac{dl \frac{p}{\pi}}{dt}$ aussi positif.

En poursuivant la courbe des tensions pour les dissolutions du sel anhydre, cette valeur pourra devenir négative à mesure qu'on s'approche du point de fusion de $CaCl_2$.

## 11. Application de l'équation (8) aux hydrates inférieurs.

L'application de l'équation (8) aux hydrates autre que $CaCl_2 . 6 H_2O$ ne peut être que fort superficielle, manque des données thermiques nécessaires.

L'hydrate $CaCl_2 . 4 H_2O$ $\alpha$. — La courbe GHK fig. 7 démontre qu'on a à faire encore à la branche IIb. La valeur $(x - c) q + Q_4^x$ doit donc être positive encore à 45°, malgré que $Q_4^x$ est déjà fort négatif. Or-la valeur de q à 45° est égale à $18 (606.5 - 0.695 \times 15) = 10354$ calories; $(x - c) = = 4.73 - 4 = 0.73$, et $(x - c) q = + 7560$ calories. D'après la table III on n'e s'attend pas encore à une valeur négative aussi grande pour $Q_4^{4.73}$. La chaleur totale sera donc encore positive au point K, et le sommet de la courbe n'y est pas encore atteint.

L'hydrate 4 $H_2O$ $\beta$. — La différence (x-c) est un peu plus grande à 38° que pour l'hydrate $\alpha$ à 45°. La probabilité est donc d'autant plus grande que la chaleur de transformation sera encore positive. Aussi la courbe EDF fait partie de la branche IIb.

L'hydrate $CaCl_2 . 2 H_2O$. — Comme nous avons déjà remarqué, la courbe KL indique au voisinage de 173° un commencement de la branche IIa, qui serait toutefois (ici comme chez l'hydrate à 6 $H_2O$) fort petite. La composition du liquide à 173° est $CaCl_2 \approx 2.3 H_2O$. Si le sommet de la courbe se trouvait à ce point, il faudrait que la chaleur de condensation de 0.3 mol. de vapeur d'eau à 173° = 2625 cal. fût égale à la chaleur (négative) de dissolution de $CaCl_2 . 2 H_2O$. Or les données sur cette chaleur de dissolution sont trop incomplètes (table IV) pour permettre l'épreuve.

L'hydrate $CaCl_2 . H_2O$. — La légère diminution du rapport $\frac{p}{\pi}$ rend probable que la chaleur de dissolution n'est encore que fort peu négative au point L de la courbe LM. La chaleur totale de l'équation (8) sera beaucoup positive, et il n'est donc pas vraisemblable qu'on atteindra le sommet de la courbe avant 260° où apparaît le sel anhydre.

La courbe ne représente donc que la branche IIb.

L'anhydride $CaCl_2$. — D'après ce que nous avons remarqué ci-dessus, la chaleur de dissolution sera sans doute positive au commencement de la courbe pour les dissolutions de $CaCl_2$ à 260°. La chaleur totale de l'équation (8) sera donc d'autant plus positive, et la première partie de la courbe représentera la branche IIb. Il reste incertain, si l'on pourra parvenir au sommet de la courbe et réaliser une partie de la branche IIa de cette courbe, parce qu'on ne peut rien prédire sur la conduite de l'eau vis à vis de $CaCl_2$ aux températures plus élevées que le point critique.

12. Revue générale des autres sels. Si l'on veut connaître les résultats généraux, qu'on peut déduire de l'application des équations (9) et (8) aux autres sels, il est

nécessaire avant tout d'examiner ce qu'on sait des chaleurs de dissolution à saturation.

Or-les recherches étendues de M. THOMSEN, et récemment celles de M. PICKERING [1]) ne fournissent point de données à cet égard. D'ordinaire on n'a déterminé que la chaleur de dissolution d'un sel dans 100 à 200 $H_2O$, et quelques chaleurs de dilution de dissolutions plus concentrées, mais pas même saturées à de basses températures. Si l'on avait déterminé ces chaleurs de dilution en prenant pour point de départ le sel anhydre liquide, et qu'ainsi toute la courbe des chaleurs de dilution eut été connue — une seule détermination de la chaleur de dissolution du sel anhydre et de chaque hydrate suffirait, pour faire connaître — sauf correction pour la différence de température — les chaleurs de dissolution à saturation de tous ces sels pour chaque température à laquelle une dissolution saturée est possible.

Maintenant que les chaleurs de dilution ne sont pas connues pour les concentrations fortes, les deux conclusions, auxquelles M. THOMSEN est arrivé, n'ont aucune valeur pour les chaleurs de dissolution à saturation, quantités dont nous avons besoin pour l'application des formules (9) et (8). Les conclusions de M. THOMSEN [2]) sont les deux suivantes:

„les sels anhydres, qui se dissolvent avec dégagement de chaleur, forment des hydrates";

„les sels qui ne forment pas d' hydrates se dissolvent avec absorption de chaleur".

L'insuffisance de ces règles, pour les dissolutions saturées, suit de ce que la chaleur de dissolution d'un sel anhydre on d'un hydrate doit nécessairement être négative, si elle a lieu dans une quantité assez minime d'eau, parce qu'elle devient égale à la chaleur de fusion, au cas où cette quantité est nulle — comme j'ai indiqué pour les différents hydrates de $CaCl_2$.

---

1) Journ. Chem. Soc. 1886 et 1887.

2) Thermoch. Unters. III, 29.

Je crois cependant, qu'en faisant usage de ce point de vue et des recherches de M. Thomsen, on peut arriver à un aperçu de la valeur des chaleurs de dissolution à saturation, qui fera disparaître la séparation rigoureuse entre les deux catégories de M. Thomsen.

1ère Catégorie: Sels qui forment des hydrates. – Comme résultat général des recherches on peut dire, que pour les dissolutions des sels de cette catégorie la chaleur de dilution s'accroît de la plus grande concentration employée jusqu' à la plus petite. Il y a donc beaucoup de probabilité que, si l'on pouvait partir du sel anhydre liquide, le développement de chaleur serait continue pour des quantités croissantes d'eau, et qu'ainsi la courbe de dilution, représentant ces quantités de chaleur en fonction du nombre x des molécules d'eau, aurait la forme indiquée dans la fig. 12, commençant dans l'origine. Les chaleurs de dilution en partant d'une dissolution quelconque sont trouvées dans cette figure, en traçant un nouvel axe des abscisses par le point de la courbe qui correspond à sa concentration. La figure indique que la courbe s'étend toujours au-dessus de ces axes, et qu'ainsi ces chaleurs sont toujours positives.

Il y a cependant quelques sels de cette catégorie (certains nitrates comme $Zn(AzO_3)_2$, $Cu(AzO_3)_2$) dont la chaleur de dilution devient négative, si l'on part de dissolutions au-delà d'un certain degré de dilution. Dans ce cas la forme générale de la courbe entière, en partant du sel anhydre liquide, sera celle de fig. 13. Il me semble fort probable, que c'est la forme générale de la courbe; mais que pour certains sels la partie ABC descendante ne commence qu' à des dilutions si grandes, qu'on ne peut plus mesurer exactement les quantités de chaleur qui entrent en jeu. La figure indique qu'il y aura des dissolutions pour lesquelles la chaleur de dilution est toujours positive; d'autres (plus étendues) pour lesquelles cette chaleur devient négative, si la quantité d'eau ajoutée dépasse une certaine quantité; et encore d'autres (toutes celles dont la dilution est plus grande que celle qui corres-

pond au sommet A de la courbe) pour lesquelles cette chaleur est toujours négative.

Si l'on veut maintenant indiquer les chaleurs de dissolution du sel anhydre ou de chacun de ses hydrates, par les figures 12 ou 13 — on n'aura qu'à tracer pour chacun de ces corps un nouvel axe des abscisses à une hauteur telle au-dessus de OX, que pour le sel anhydre cette distance correspond à sa chaleur de fusion. Pour un certain hydrate, cette chaleur de fusion devra correspondre à la distance de son axe jusqu'au point de OABC qui correspond au nombre de molécules d'eau dans cet hydrate. En général ces axes nouveaux seront situés d'autant plus haut, que le nombre des molécules d'eau dans l'hydrate est plus élevé. Il dépendra donc entièrement de la position de ces axes, quelles parties de la courbe se trouveront au-dessus et au-dessous.

Pour le sel anhydre aussi bien que pour tous les hydrates une partie de la courbe sera nécessairement située au-dessous des axes correspondants; et ainsi la chaleur de dissolution, dans une quantité d'eau suffisamment petite, sera toujours négative; mais du reste bien des cas différents peuvent se présenter.

Il se peut que ces quantités restent négatives même pour les dilutions les plus grandes, si la courbe entière se trouve au-dessous de l'axe. Il se peut que la chaleur de dissolution devient positive, si l'eau de dissolution surpasse une certaine quantité; et il se peut encore (si la courbe fig. 13 représente les chaleurs de dilution) que cette valeur devienne de nouveau négative pour des quantités d'eau encore plus grandes.

La même diversité se rencontrera donc aussi pour les chaleurs de dissolution à saturation. On n'aura qu'à chercher la valeur de $Q_c^x$ pour le nombre de molécules présentes dans la dissolution saturée à telle ou telle température, et appliquer la correction nécessaire à cause de la différence de cette température avec celle, pour laquelle la courbe

OABC a été determinée. Si cette différence devient considérable, il se peut que les modifications que la courbe éprouverait en apportant ces reductions ne séraient plus négligeables; mais ça ne nuit pas à la généralité des conclusions tirées.

En acceptant OABC comme la forme gènérale de la courbe des chaleurs de dilution, les chaleurs de dissolution à saturation d'un sel anhydre, ou de chacun de ces hydrates, peuvent être négatives pour toutes les dissolutions saturées possibles, ou d'abord négatives pour les concentrations fortes, et ensuite positives pour les dissolutions moins concentrées, ou encore négatives pour des concentrations encore moins grandes.

Il va sans dire que, vue la grande diversité dans les limites des concentrations qui peuvent exister auprès des sels différents ou de leurs hydrates, on rencontrera ces différents cas chez les différents sels, et il se présentera rarement un sel qui les fait voir en même temps. En envisageant de cette manière générale les chaleurs de dissolution, la conduite des quelques sels, qui faisaient exception à la règle I de M. Thomsen, peut être facilement expliquée.

Ainsi, pour les nitrates de Zn et de Cu, toutes les valeurs connues de la chaleur de dissolution du sel anhydre sont positives; tandis que les valeurs connues de la chaleur de dilution des dissolutions sont d'abord positives et puis négatives pour les quantités d'eau plus grandes. Le cas peut-être représenté par la fig. 13: seulement la première partie de la courbe OA n'est pas encore connue, et l'axe pour les chaleurs de dissolution du sel anhydre se trouve situé de sorte, que la partie supérieure de OA et ABC est située au-dessus de cet axe.

Encore-pour les sels $K_2CO_3$, $Na_2CO_3$, NaI, $Na_2SO_4$, toutes les valeurs connues des chaleurs de dilution des dissolutions sont négatives; et toutes les chaleurs connues de dissolution du sel anhydre positives. Cela indique que toute la branche OA est inconnue, et que la partie connue de ABC se trouve au-dessus de l'axe pour le sel anhydre.

Pour le sel $Sr(AzO_3)_2$ enfin, la chaleur de dissolution du sel anhydre est aussi négative, de sorte que dans ce cas la partie connue de la courbe AB est située au-dessous de l'axe pour le sel anhydre. Les chaleurs de dissolution de l'hydrate à $4\,H_2O$ seront donc d'autant plus négatives.

IIième Catégorie. — Les sels de la seconde catégorie qui ne forment pas d'hydrates, obéissent, pour tant qu'ils ont été examinés, à la règle que toutes les chaleurs de dissolution, comme toutes les chaleurs de dilution des dissolutions, sont négatives. Cependant il est fort douteux que cette règle ait encore de la valeur pour les dissolutions fort concentrées. L'exemple du nitrate de soude peut le démontrer.

C'est le seul sel anhydre, parmi ceux que M. Thomsen à étudié, dont la chaleur de fusion soit connue. Pour une molécule elle est égale à 5355 calories. La chaleur de dissolution dans 6 à 200 mol. de $H_2O$ varie d'après M. Thomsen de — 2934 à — 5030. Envisagée en rapport avec la chaleur de fusion on en déduit: que la chaleur de dilution du sel liquide avec 6 à 200 $H_2O$ serait positive et diminuante de 2420 à 325 cal. Or-la chaleur de dilution avec 0 à 6 molec. devrait nécessairement s'accroître de 0 à 2400 cal.; et ainsi la courbe des chaleurs de dilution pour ce sel aurait la même forme que OABC fig. 13.

Les chaleurs de dilution seraient positives ou négatives, selon de la concentration d'où l'on part, et de la quantité d'eau que l'on ajoute.

Il serait prématuré de vouloir généraliser ce résultat pour tous les autres sels anhydres; et peut être en y a t-il d'autres pour lesquels la branche OA de la courbe des chaleurs de dilution n'existe pas, et qu'ainsi la chaleur de dilution est toujours négative dès le commencement. L'exemple du nitrate de soude démontre cependant la possibilité que, pour certains sels de la seconde catégorie, la courbe aura la même forme que pour les sels de la première catégorie. Dans ces cas on peut s'attendre à rencontrer aussi des exemples pour lesquels les chaleurs de dissolution ne sont

pas négatives pour toutes les concentrations de la dissolution formée.

Pour le nitrate de soude cette valeur semble encore négative même pour les concentrations fortes; mais pour d'autres sels l'axe pour les chaleurs de dissolution pourra couper la courbe OAB au-dessous du sommet A; et ainsi la chaleur de dissolution serait positive dans des quantités d'eau plus grandes que celle qui correspond au point d'intersection.

Nous arrivons donc à cette conclusion:

qu'il n'y a pas de distinction rigoureuse entre les sels qui forment des hydrates et qui n'en forment pas. Il semble seulement que la courbe, qui représente les chaleurs de dilution en partant du sel liquide, présente un sommet, qui correspond à des quantités d'eau plus petites pour les sels de la seconde catégorie que pour ceux de la première; de sorte que si l'on n'étudie pas des dissolutions fort concentrées les chaleurs de dilution observées sont presque toujours positives dans le premier cas et négatives dans le second.

En second lieu — dans la plupart des cas de la première catégorie l'axe pour les chaleurs de dissolution, même du sel anhydre, coupe la dite courbe au-dessous du sommet, de sorte que les chaleurs de dissolution sont négatives pour de petites quantités d'eau et positives pour des quantités d'eau plus grandes; tandis que dans certains cas cette valeur peut de nouveau devenir négative pour les dilutions fortes.

Pour les hydrates d'un pareil sel l'axe a une situation d'autant plus élevée que l'hydrate contient plus d'eau. La chaleur de dissolution reste donc de plus en plus négative pour la plupart des dissolutions, et, si l'hydrate est fort riche en eau, toute la courbe est située au-dessous de l'axe et toutes les chaleurs de dissolution seront négatives. Pour les sels qui ne forment pas d'hydrates — la chaleur de dissolution est d'ordinaire également négative pour toutes les concentrations possibles; mais l'examen établi donne le droit d'attendre une conduite différente chez quelques autres sels.

Voyons maintenant quel usage on peut tirer de cette revue des chaleurs de dissolution des différents sels pour l'application des formules (9) et (8).

La variation du rapport $\frac{p}{\pi}$ avec la température dépend d'après la formule (9) directement du signe de la chaleur de dissolution à saturation. Cette variation sera donc positive ou négative d'après que cette chaleur est positive ou négative. La connaissance de la courbe décrite, et des concentrations de la dissolution saturée à différentes températures, mettra en état d'indiquer de quelle manière ce rapport variera avec la température.

Pour les sels qui forment des hydrates on peut s'attendre que (si la solubilité s'accroît avec la température) le rapport $\frac{p}{\pi}$ augmentera aussi longtemps que les dissolutions ne sont pas trop concentrées, pour diminuer si l'on s'avance vers le point de fusion.

Pour les hydrates inférieurs ces deux cas peuvent encore se présenter. Pour les hydrates supérieurs le rapport $\frac{p}{\pi}$ sera presque toujours diminuant le long de toute la courbe des tensions des dissolutions saturées. Ce même cas se présentera pour la plupart des sels qui ne forment pas d'hydrates.

Quant à la formule (8), elle peut servir principalement à découvrir l'existence ou la non-existence de la branche IIa. C'est dans ce but que nous allons l'employer ici.

L'étude des hydrates de $CaCl_2$ nous a fait conclure que d'ordinaire cette branche sera fort petite pour les sels hydratés. Pour les sels anhydres comme le $CaCl_2$, qui forment des hydrates, la chaleur de dissolution ne sera d'ordinaire négative que pour de fort petites quantités d'eau ; de sorte que l'intervalle de températures pour la branche IIa sera probablement aussi petit. Au contraire, pour les sels anhydres qui ne forment pas d'hydrates, la chaleur de dissolution est presque toujours négative, et si l'on suppose un moment qu'elle est dans la plupart des cas croissante dès le point de fusion, à

mesure que la quantité d'eau augmente — on pourrait s'attendre à ce que cette quantité d'eau devrait être considérable, avant que la chaleur négative de dissolution devînt égale à la chaleur de condensation de cette quantité d'eau. A mesure que la chaleur de fusion serait plus grande, et que l'accroissement de la teneur en eau de la dissolution au-dessous du point de fusion serait plus petit, la branche IIa s'étendrait sur un intervalle plus grand de températures.

Quant à l'intervalle de pressions pour la branche IIa, on peut s'attendre à ce qu'il sera considérable pour tous les sels anhydres. La tension de vapeur du sel lui-même dans son point de fusion est presque toujours insignifiante; tandis qu'au contraire les tensions des dissolutions fort concentrées qui peuvent exister un peu au-dessous de ce point, seront fort considérables, parce que toutes ces températures sont assez élevées. Il est donc fort probable que les tensions de la branche IIa s'abaisseront, dans un intervalle relativement petit de températures, d'une valeur de plusieurs atmosphères (dans le point de la tension maximum) jusqu'à zéro environ (dans le point de fusion du sel anhydre).

La branche IIa de la courbe des tensions des dissolutions saturées pourra donc être réalisée le plus facilement chez les sels anhydres à point de fusion peu élevé.

Pour les sels anhydres à point de fusion élevé, plusieurs circonstances peuvent interrompre le cours normal de la courbe, soit:

1°. le passage de la température critique pour l'eau;

2°. le commencement de vaporisation notable du sel lui-même;

3°. le commencement dc décomposition du sel par l'eau.

La poursuite de l'étude des dissolutions des sels au-delà des températures, qui indiquent le commencement de ces actions perturbatrices, présente beaucoup d'intérêt.

---

## CHAPITRE VI.

### Relations thermodynamiques pour les concentrations des dissolutions en équilibre avec un sel solide et la vapeur d'eau. Application au cas de $CaCl_2 . 6 H_2O$. Revue générale des autres sels.

1. M. LE CHATELIER le premier [1]) a déduit une formule thermodynamique pour la variation des concentrations d'une dissolution saturée avec la température. Ainsi que je l'ai déja mentionné pg. 92, il développe d'abord dans ce but une formule pour les tensions de ces dissolutions, qui, sauf une notation différente est égale à la formule (9) de page 103:

$$\frac{dl \frac{p}{\pi}}{dt} = \frac{Q_c^x}{2 T^2 (x - c)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

où $Q_c^x$ est la chaleur de dissolution à saturation d'un hydrate à $c H_2O$ en $(x - c)$ mol. d'eau. Dans cette équation il va remplacer le premier membre par une expression qui contient la concentration de la dissolution, en faisant usage de la loi de M. WÜLLNER, qui donne la relation entre p, $\pi$ et la concentration de la dissolution, exprimée en parties ou molécules du sel sur une partie ou molécule d'eau, soit S [2]). Cette loi se formule:

$$\pi - p = \alpha \pi S$$

dans laquelle $\alpha$ est le coefficient d'abaissement de tension. On en déduit:

$$dl \frac{p}{\pi} = \frac{-\alpha dS}{1 - \alpha S} \quad \text{ou} \quad dS = -dl \frac{p}{\pi} \times \frac{1 - \alpha S}{\alpha}$$

---

1) Compt. Rend. 100. 50, 1885.

2) Dans la formule de M. LE CHATELIER on a:

$$x = S \quad m = c \quad k = \frac{E}{R} = \frac{423}{846} = \frac{1}{2}$$

Par substitution en (9) on obtient:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{Q_c^x}{2\,T^2\,(x-c)} \times \frac{1-\alpha S}{\alpha} \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

En substituant encore $x = \frac{1}{S}$, elle change en:

$$\frac{dl\,S}{dt} = -\frac{Q_c^x}{2\,T^2} \times \frac{1-\alpha S}{\alpha\,(1-c\,S)}$$

En négligeant $\frac{1-\alpha S}{1-c\,S}$ M. le Chatelier obtient la formule définitive:

$$\frac{dl\,S}{dt} = -\frac{1}{\alpha} \times \frac{Q_c^x}{2\,T^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

La conséquence la plus importante qu'on peut en déduire est celle, que la chaleur de dissolution et la variation de la solubilité sont de signes contraires: c'est à dire, que la solubilité croît avec la température pour les corps dont la dissolution absorbe de la chaleur, et décroît au contraire pour ceux qui en dégagent. M. le Chatelier a fixé l'attention sur bon nombre d'exemples qui confirment ces règles. Cependant, il va sans dire, que l'exactitude de la formule (11) diminue beaucoup, si S ou c acquièrent des valeurs considérables. Aussi l'accord trouvé jusqu'ici n'est que qualitatif.

M. Moutier [1]) avait appliqué déjà auparavant une opération analogue à la formule originelle de M. Kirchhoff (page 83) en exprimant p en $\pi$ et $\frac{ds}{dt}$. M. Pauchon [2]) se servit de cette formule en calculant la variation de concentration des dissolutions du sulfate de soude, et trouva que la valeur de $\frac{ds}{dt}$ change de signe avec la chaleur de dissolution à 33°. Cependant cette formule est de beaucoup trop compliquée pour l'usage.

---

1) Ann. Chim. Phys. [4] 28, 515.
2) Compt. Rend. 97, 1556.

La même remarque touche à la formule récente de M. DUHEM (page 91).

2. M. VAN DER WAALS a développé en même temps (voyez p. 92) que M. LE CHATELIER une formule différente mais plus exacte pour la variation de concentration des dissolutions. Je l'ai communiquée [1]) déjà dans mon traité sur les hydrates de gaz, et j'ai pu l'appliquer au cas de l'hydrate $HBr . 2 H_2O$.

Nous pourrions l'appliquer maintenant aux hydrates de $CaCl_2$, mais je crois utile de la déduire de nouveau pour les dissolutions des sels, en partant de la formule (7) page 96 pour les tensions:

$$\frac{dlp}{dt} = \frac{1}{T} + \frac{Q}{2\,T^2\,(x - c)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Je rappelle que dans cette équation Q représente la différence d'énergie interne entre (x — c) mol. de vapeur et 1 mol. d'hydrate $CaCl_2 . c\,H_2O$, comparée à $CaCl_2 \approx x\,H_2O$.

On peut également établir pour une dissolution de la concentration x, mais sans sel solide, l'équation:

$$\left(\frac{dlp}{dt}\right)_x = \frac{1}{T} + \frac{Q_1}{2\,T^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

$Q_1$ représente ici la chaleur interne de vaporisation d'une molécule d'eau, pour le cas que la quantité de la dissolution prise soit assez grande pourque sa composition puisse être considerée constante.

Nous allons maintenant diviser la valeur de Q dans la formule (7), de sorte qu'elle comprenne $Q_1$ de la formule (12). A cet effet nous remarquons qu'on peut transformer (x — c) mol. de vapeur d'eau et 1 mol. de $CaCl_2 . c\,H_2O$ en une dissolution saturée $CaCl_2 \approx x\,H_2O$ de plusieurs manières; entre autres en dissolvant d'abord une molécule du sel dans une quantité de la dissolution $CaCl_2 \approx x\,H_2O$ préexistante,

---

1) Ce Rec. VI, 343 et 355. 1886.

et ensuite les $(x - c)$ mol. de vapeur dans cette même dissolution. Or-si l'on choisit de nouveau cette quantité de dissolution assez grande pour que sa composition ne change pas par l'un ou par l'autre acte de solution — la chaleur interne développée dans le second acte sera égale à $(x-c)Q_1$, et en indiquant la chaleur interne de dissolution d'une molécule de $CaCl_2 . c H_2O$ dans une quantité infiniment grande de dissolution saturée par $Q_c^{\infty x}$ — on aura l'égalité:

$$Q = (x - c)Q_1 + Q_c^{\infty x}.$$

En substituant cette valeur de Q dans l'équation (7), et en soustrayant (12) de (7), on obtient:

$$\frac{dlp}{dt} - \left(\frac{dlp}{dt}\right)_x = \frac{Q_c^{\infty x}}{2\,T^2\,(x - c)} \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Maintenant le premier membre peut être transformé de sorte, qu'il fournit une valeur pour $\frac{dx}{dt}$. La tension de la dissolution saturée est en fonction de x et de t, et l'on a donc:

$$\frac{dlp}{dt} = \left(\frac{dlp}{dt}\right)_x + \left(\frac{dlp}{dx}\right)_T \times \frac{dx}{dt}$$

Et par substitution en (13):

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{dx}{dlp}\right)_T \times \frac{Q_c^{\infty x}}{2\,T^2\,(x - c)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

C'est la formule appliquée auparavant pour les hydrates de gaz. La chaleur de dissolution dans une quantité infinie de la dissolution saturée n'est cependant pas un terme, qu'on puisse observer directement.

Pour l'application aux hydrates de gaz, je l'avais divisé à cet effet en: chaleur de fusion de l'hydrate et chaleur de de dilution de l'hydrate fondu avec une quantité infinie de la dissolution saturée. Ce mode de partage n'est pas commode pour les hydrates salins. On obtient des valeurs faciles a observer ou à calculer, en divisant la valeur $Q_c^{\infty x}$ en: chaleur de dissolution d'une molécule d'hydrate en $(x - c)$

molécules d'eau, et chaleur nécessaire pour la séparation de ces $(x - c)$ molécules d'eau liquide d'une quantité infinie de la dissolution saturée.

La première c'est la valeur désignée dans la formule (9) et les précédentes par $Q_c^x$. La seconde peut être déduite aisément au moyen de la courbe qui représente les valeurs de $Q_c^x$. Prenous p. e. le cas de $CaCl_2 . 6 H_2O$. Les chaleurs de dissolutions $Q_e^x$ sont négatives. La courbe qui les représente a la forme de AE fig. 14. Soit $OC = 6$, $OD = x$, alors CA représente la chaleur de fusion de l'hydrate, DE la chaleur de dissolution en $(x - 6) H_2O = Q_e^x$.

Prenons une valeur de $x'$ un peu plus grande que $x$, alors: $Q_e^{x'} - Q_e^x$ est la chaleur de dilution de la dissolution $CaCl_2 \approx x H_2O$ à $CaCl_2 \approx x' H_2O$. Cette chaleur est positive, parce que $Q_e^{x'}$ est moins negatif que $Q_e^x$. Cette chaleur de dilution est donc pour une molécule d'eau égale à:

$$\frac{Q_e^{x'} - Q_e^x}{x' - x}$$

Si l'on passe maintenant à la limite, où la quantité de la dissolution $CaCl_2 \approx x H_2O$ est infiniment grande, la chaleur, développée par l'addition d'une molécule d'eau à une dissolution $CaCl_2 \approx x H_2O$ sans changement de concentration, sera: $\frac{d Q_e^x}{dx}$; et la chaleur absorbée dans la séparation de $(x - c)$ molécules d'eau liquide d'une telle dissolution sera égale à: $(x - c) \frac{d Q_e^x}{dx}$. D'après l'énoncé précédent on aura donc l'égalité:

$$Q_c^{\infty x} = Q_c^x - (x - c) \frac{d Q_c^x}{dx}.$$

On peut donc écrire aussi au lieu de (14):

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{dx}{dlp}\right)_T \times \frac{Q_c^x - (x - c) \frac{d Q_c^x}{dx}}{2 T^2 (x - c)} \quad . \quad . \quad (15)$$

Le premier terme du numérateur est égal à — DE. Le

second terme se trouve, si l'on trace une tangente à la courbe au point E jusqu'à ce qu'elle coupe l'ordonnée de la chaleur de fusion CA. EF, étant égal à CD, correspond à $(x - c)$, et $BF = (x - c) \operatorname{tg} BEF = (x - c) \frac{d Q_c^x}{dx}$.

donc: $$Q_c^{\infty x} = - DE - FB = - CB.$$

La chaleur de dissolution d'une molécule d'hydrate en une quantité infinie de la dissolution saturée, est donc égale à la partie coupée de l'ordonnée, qui représente la chaleur de fusion de l'hydrate, par la tangente au point de la courbe des chaleurs de dissolution, qui correspond à la composition de la dissolution saturée.

Si la courbe des chaleurs de dissolution dans l'eau pure est connue, rien n'est plus facile que d'en déduire les valeurs de $Q_c^{\infty x}$. Avant d'appliquer la formule (14) au cas de $CaCl_2.6H_2O$ nous allons la comparer avec celle de M. le Chatelier.

### 3. Comparaison de la formule (15) avec la formule de M. le Chatelier.

Pour cette comparaison nous allons introduire aussi dans la formule (15) la loi de Wüllner:

$$\pi - p = \alpha \pi S.$$

Parce que $S = \frac{1}{x}$, on peut écrire au lieu de: $\frac{dx}{dt} \times \left(\frac{dlp}{dx}\right)_T$: $\frac{dS}{dt} \times \left(\frac{dlp}{dS}\right)_T$.

On déduit de la loi de Wüllner:

$$\frac{dp}{dS} = - \alpha \pi \text{ ou } \frac{dlp}{dS} = - \alpha \frac{\pi}{p} = - \frac{\alpha}{1 - \alpha S}$$

Par substitution en (15) on obtient:

$$\frac{dS}{dt} = - \frac{1 - \alpha S}{\alpha} \times \frac{Q_c^x - (x - c) \frac{d Q_c^x}{dx}}{2 T^2 (x - c)} \quad . \; . \; (16)$$

La seule différence avec la formule non simplifiée de

M. LE CHATELIER (10) consiste dans le second terme du numérateur, qui manque dans la dernière équation.

Cette différence est facile à expliquer. M. LE CHATELIER s'est servi de la loi de WÜLLNER pour transformer l'expression $\frac{dl \frac{p}{\pi}}{dt}$, et ainsi il considère les tensions des dissolutions saturées à différentes températures. Il considère cependant $\alpha$ comme constant et indépendant de la température.

Dans la déduction que nous avons suivie, la même formule n'a servi que pour calculer la valeur $\frac{dp}{dS}$ à température constante. La formule (16) peut donc valoir pour toutes les températures si l'on inscrit la valeur correspondante de $\alpha$. La formule (10) de M. LE CHATELIER n'a de la valeur que si $\alpha$ est indépendant de la température. Or-on sait que ce n'est presque jamais le cas pour les dissolutions saturées dont il s'agit ici.

La formule (10) n'aura donc que peu de valeur pour l'application numérique, la formule approximative (11) point du tout.

Si l'on suppose cependant $\alpha$ constant pour toutes les températures, $\frac{p}{\pi}$ est aussi constant pour chaque valeur de S à toutes températures, et ainsi la chaleur de dilution de la dissolution est nulle. Or-dans ce cas le second terme du numérateur de l'équation (16) disparaît, et le désaccord entre (16) et (10) cesse.

Au contraire M. LE CHATELIER aurait pu rendre exacte sa formule, tout en conservant la valeur de $Q_c^x$ seule dans le numérateur [1]), s'il avait considéré $\alpha$ comme fonction de T;

---

1) Dans une communication postérieure (Compt. Rend. 104, 682) M. LE CHATELIER remarque en passant, que le phénoméne de la dissolution devrait dépendre de la chaleur de dissolution à saturation en partant d'une dissolution presque saturée, et non en partant de l'eau pure. Cette correction, toute vraie qu'elle est suivant le développement ci-dessus, ne découle point du tout de la formule que M. LE CHATELIER a établie. Aussi dans un

mais l'expression, qui doit remplacer $\frac{dl\,\frac{p}{\pi}}{dt}$, deviendrait alors beaucoup plus compliquée. En outre la formule suppose toujours l'exactitude de la loi de M. Wüllner, et celle-ci n'a aucune valeur pour les dissolutions concentrées, et n'est même admissible pour les concentrations faibles qu'en acceptant un état défini d'hydratation du sel dans la dissolution.

La formule (14) ou (15) ne présente aucun de ces inconvénients. Elle a de la valeur pour toutes les températures et toutes les concentrations, même jusqu'au point de fusion de l'hydrate; et ne contient que des facteurs dont la signification est évidente.

La formule ne repose que sur deux suppositions: que les lois de Boyle et Gay-Lussac soient valables pour la vapeur d'eau; et que la volatilité du sel anhydre puisse être negligée.

Pour la plupart des sels la volatilité est si petite et les tensions des dissolutions saturées aussi éloignées des tensions de vapeur saturées, que ces deux suppositions seront satisfaites entre des limites éloignées.

### 4. Conséquences de la formule (14).

Considérons maintenant les conséquences générales de la formule (14), quant à la concentration de la dissolution saturée. Parce qu'on est plus accoutumé à exprimer la concentration en parties ou molécules de sel sur 1 ou 100 parties ou molécules d'eau, remplaçons $\frac{dx}{dt}$ par $\frac{dS}{dt}$. La formule (14) prend alors (voyez sous 3) la forme:

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{dS}{dlp}\right)_T \times \frac{Q_c^{\infty x}}{2\,T^2\,(x - c)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14a)$$

---

travail récent (Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques), que je reçus après l'achèvement de cette étude, l'auteur la déduit de la loi d'opposition de la réaction à l'action p. 50.

Dans cette équation le facteur $\left(\frac{dS}{dlp}\right)_T$ est toujours négatif, la tension à température constante diminuant si la concentration s'accroît. Le terme $(x - c)$ peut être positif ou négatif (voyez Chapitre I).

S'il est positif, c'est-à-dire si l'on considère les dissolutions qui contiennent plus d'eau que l'hydrate, et qui étaient jusqu'ici les seules connues, le signe de $\frac{dS}{dt}$ sera contraire au signe de $Q_c^{\infty x}$, et nous obtenons ainsi la même conclusion que M. le Chatelier avait déduite de sa formule, en remplacant seulement la chaleur de dissolution dans l'eau par la chaleur de dissolution en une quantité infinie de la dissolution saturée.

Si au contraire $x < c$, et que nous considérons les dissolutions qui contiennent moins d'eau que l'hydrate salin — les facteurs $\frac{dS}{dlp}$ et $(x - c)$ sont tous deux négatifs, et ainsi le signe de $\frac{dS}{dt}$ est le même qui celui de $Q_c^{\infty x}$.

Cette règle nouvelle se trouve confirmée chez les dissolutions de $CaCl_2 . 6 H_2O$, appartenant à la branche I de la courbe des tensions (CD fig. 7).

### 5. Application au cas de $CaCl_2 . 6 H_2O$.

La solubilité de l'hydrate $CaCl_2 . 6 H_2O$ étant connue jusqu'au point de fusion de l'hydrate, ce corps présente une bonne occasion d'appliquer la formule (14a).

Auparavant une seule remarque est à faire.

Dans la déduction des formules thermodynamiques nous avons considéré l'équilibre entre sel solide, dissolution, et vapeur d'eau. La solubilité, dont il s'agit dans la formule, est celle sous la pression de la vapeur d'eau, et non celle sous la pression d'une atmosphère.

Or, dans les déterminations de solubilité, décrites dans le Chapitre I, ce ne sont que les solubilités au-dessus de 165°, qui ont été déterminées sous la pression de la vapeur seule

(cette pression étant elle-même plus grande qu'une atmosphère). Toutes les autres valeurs ont été déterminées pour la pression d'une atmosphère — dont une partie seulement fut exercée par la vapeur d'eau, et, quant aux températures au-dessous de 30°, même pour une partie fort minime. Il faudrait donc en vérité corriger les valeurs pour les dissolutions de $CaCl_2 . 6 H_2O$. Cependant l'on sait que l'influence de la pression sur la solubilité (comme sur la fusion) n'est que fort minime pour une différence de pression d'une atmosphère. Je me servirai donc des valeurs pour les concentrations communiquées dans le Chapitre I.

Je veux calculer la valeur de $\frac{dS}{dt}$ pour les températures de 0°, 10°, 20° et 25°. On trouve pour ces températures dans la table de p. 100 les pressions et les concentrations S, exprimées en parties de $CaCl_2$ sur 100 parties de $H_2O$, et la composition moléculaire de la dissolution $CaCl_2 \approx x H_2O$. Reste donc seulement à déduire les valeurs de $Q_c^{\infty x}$ et de $\left(\frac{dS}{dlp}\right)_T$.

Les premières peuvent être déduites de la courbe fig. 10, en traçant les tangentes aux points correspondant aux valeurs de x pour les différentes dissolutions saturées, jusqu'à l'ordonnée de la chaleur de fusion ($x = 6$); comme cela a été développé p. 124. Les valeurs de $Q_6^{\infty x}$ sont toutes négatives et peu différentes de la chaleur de fusion, parce que la dissolution même à 0° est fort concentrée. Elles n'ont pas été corrigées pour la différence des températures avec celle de 18°, pour laquelle la courbe a été déterminée.

La plus grande difficulté présente le calcul de $\left(\frac{dS}{dlp}\right)_T$. Je veux indiquer la méthode suivie en donnant le calcul pour la température de 0°. Calculons d'abord $\left(\frac{dS}{dp}\right)_{0°}$. On cherche à 0° la variation de concentration avec la tension, d'une dissolution qui contient 59.5 parties de $CaCl_2$ sur 100 parties d'eau (concentration de la dissolution saturée

à 0°). Je choisis les dissolutions saturées à — 5° et + 5° dont les concentrations (courbe BH fig. 2) s'éloignent également peu de celle à 0°. Leurs tensions à — 5° et + 5° sont empruntées à la courbe BO fig. 7: 13.5 et 24 millimètres de naphtaline monobromée soit: 1.458 et 2.592 millim. de mercure. Pour ces deux dissolutions les rapports $\frac{p}{\pi}$ se calculent 0.461 et 0.400. D'après les remarques p. 86 ces rapports, quoique variables avec la température, peuvent être prises constantes si l'intervalle de température n'excède pas 5°. Les tensions de ces deux dissolutions à 0° seraient donc (4.57 étant la tension de l'eau pure):

$$\text{pour } S = 57: \quad p_0 = 0.461 \times 4.57$$
$$\text{et pour } S = 62: \quad p_0 = 0.400 \times 4.57.$$

Leur différence monte à $(0.461 - 0.400) . 4.57 = 0.279$ mm. de mercure. Cette différence correspond à une diminution de concentration de 5 parties de $CaCl_2$, et les deux concentrations étant également éloignées de la concentration 59.5 de la dissolution saturée à 0°, la valeur de $\left(\frac{dp}{dS}\right)_{0°}$ pour cette dissolution sera égale à $-\frac{0.279}{5} = -0.056$.

La tension de la dissolution saturée à 0° étant de 1,944 mm., on a:

$$\left(\frac{dS}{dlp}\right)_{0°} = -\frac{1.944}{0.056}\ ^{1)}.$$

D'une manière analogue j'ai calculé les valeurs de $\frac{dS}{dlp}$ pour 10°, 20° et 25°; en choisissant toujours deux dissolutions voisines de l'un et de l'autre côté de cette température. La table suivante contient les données nécessaires pour ce calcul (P est la tension en m.m. de bromure).

---

1) Le calcul de cette valeur au moyen de la loi de WÜLLNER n'était pas permis, parce qu'elle n'est pas admissible pour les concentrations fortes (voir p. 88).

| t | P | p | $\frac{p}{\pi}$ | S |
|---|---|---|---|---|
| — 5° | 13.5 | 1.458 mm. | 0.461 | 57 |
| 5° | 24 | 2.592 „ | 0.400 | 62 |
| 15° | 41 | 4.428 „ | 0.349 | 69 |
| 23° | 58.5 | 6.318 „ | 0.302 | 79 |
| 27° | 64 | 6.912 „ | 0.261 | 86,5 |

Les valeurs obtenues pour $\frac{dp}{dS}$ et toutes les autres valeurs nécessaires pour le calcul de $\frac{dS}{dt}$ selon la formule (14a) sont réunies avec le résultat de ce calcul et avec les valeurs pour $\frac{dS}{dt}$, qu'on déduise de la courbe expérimentale BH fig. 1 — dans la table suivante.

| t | P | p | $\left(\frac{dp}{dS}\right)_T$ | (x—c) | $Q_e^{\infty x}$ | $\frac{dS}{dt}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | calculé | observé |
| 0° | 18 mm. | 1.944 mm. | —0.056 | 4.37 | — 8250 | 0.44 | 0,50 |
| 10° | 32 „ | 3.456 „ | —0.066 | 3.49 | — 8300 | 0.78 | 0.70 |
| 20° | 52 „ | 5.616 „ | —0.083 | 2.28 | — 8450 | 1.46 | 1.50 |
| 25° | 62 „ | 6.696 „ | —0.128 | 1.52 | — 8650 | 1.68 | 1.70 |

L'accord entre l'observation et la formule thermodynamique est plus grand que je n'avais osé le supposer, vue l'incertitude qui règne encore sur la forme exacte de la courbe, qui a servi pour déduire les valeurs de $Q_e^{\infty x}$.

Pour les dissolutions en équilibre avec $CaCl_2 . 6 H_2O$, et contenant plus de $CaCl_2$ que celui-ci ($x < c$), la formule (14a) ne peut être appliquée faute de connaissance des valeurs $Q_e^{\infty x}$. Il y a cependant accord qualitatif, car la valeur de $Q_e^{\infty x}$ est fortement négative pour les valeurs de x qui ne diffèrent que peu de 6, et ainsi (voyez sous 4) la valeur de $\frac{dS}{dt}$ doit être négative, ce qui est conforme à l'observation.

Les valeurs des chaleurs de dissolution des hydrates inférieurs sont trop incertaines pour y baser un tel calcul. Je vais donc finir par une étude des changements qui semblent possibles dans les valeurs de $\frac{dS}{dt}$, si l'on s'éloigne du point de fusion des sels, pour comparer ces résultats avec les particularités dans la conduite des sels connus jusqu'ici.

### 6. Changements possibles dans la valeur de $\frac{dS}{dt}$.

Branche I. Considérons d'abord les dissolutions appartenant à la branche I de la courbe des tensions. Je rappelle que ces dissolutions n'ont été rencontrées jusqu'ici que chez l'hydrate $CaCl_2 . 6 H_2O$. Ainsi que je l'ai déduit déjà page 127 (sous 4) pour ces dissolutions, la valeur de $\frac{dS}{dt}$ a le même signe que $Q_c^{\infty x}$, parce que les valeurs de $\frac{dS}{dlp}$ et de $(x - c)$ sont ici toutes deux négatives.

Or-en commençant dans le point de fusion, la valeur de $Q_c^{\infty x}$ est égale à la chaleur de fusion. Si nous regardons AE fig. 14 comme indiquant la courbe des chaleurs de dissolution d'un hydrate, la chaleur de fusion est indiquée par CA, si $OC = c$. Si l'on part du point de fusion vers des températures plus inférieures, et que x devient plus petit que c, on trouvera de nouveau la valeur de $Q_c^{\infty x}$ en traçant d'un point de la courbe, inférieure à A et correspondant à une valeur de $x < c$, la tangente jusqu'à l'ordonnée CA. La partie de la courbe pour $CaCl_2 . 6 H_2O$ au-dessous du point A n'étant pas connue, les valeurs des parties, coupées de CA par ces tangentes pour différentes valeurs de $x < c$, ne pouvaient être déduites.

On voit cependant, qu'en général les parties coupées de l'ordonnée CA deviendront d'autant plus petites que x devient plus petit (du moins si la courbe se baisse de plus en plus, voyez p. 112). Dans la formule:

$$\frac{dS}{dt} = -\left(\frac{dS}{dlp}\right)_T \times \frac{Q_c^{\infty x}}{2\,T^2\,(c - x)}$$

la valeur négative de $Q_c^{\infty x}$ diminuerait à mesure qu'on s'éloigne du point de fusion et que $(c - x)$ devient plus grand. La valeur $\frac{dS}{dt}$ deviendrait alors de plus en plus petite, jusqu'à ce que $Q_c^{\infty x}$ devint nulle au-moment que la tangente sus-dite coupe l'axe dans le point C. Il dépendra entièrement de la forme de la courbe EA au-dessous de A et de sa distance de l'axe, si un tel cas devient jamais possible.

Dans ce cas il y aurait une valeur pour x à la quelle correspondrait: $\frac{dS}{dt} = 0$.

La courbe de solubilité aurait alors la forme indiquée dans la fig. 15 [1]): ab est la concentration au point de fusion de l'hydrate. La concentration s'accroît de b à c où elle est beaucoup plus grande que celle de l'hydrate. En c on a: $\frac{dS}{dt} = 0$.

Si l'on part maintenant vers des températures encore plus basses, il n'est pas possible de prédire ce qui suit avec certitude.

Si la concentration s'accroît de nouveau (courbe ce) et que la quantité x de $H_2O$ diminuerait, la tangente à la courbe EA fig. 14 couperait une partie positive de l'ordonnée CA. Mais-au moment que la valeur de $Q_c^{\infty x}$ deviendrait positive, $\frac{dS}{dt}$ deviendrait positif aussi, ce qui serait indiqué par le prolongement cd.

Cependant-si cd représente le prolongement de bc, les valeurs de $Q_c^{\infty x}$ pour les températures plus inférieures que le point où $\frac{dS}{dt} = 0$, devraient être déterminées en traçant des tangentes pour des valeurs de x plus grandes à la courbe AE fig. 14, et celles-ci couperaient de nouveau des parties négatives de l'ordonnée CA.

---

1) Dans cette figure, comme dans les fig. 1 et 2, la concentration S s'accroît dans la direction descendante.

En déduisant donc les valeurs de $Q_c^{\infty x}$ de la courbe EA fig. 14, on devrait conclure qu'aucune des branches cd et ce ne pourrait exister. Or-cette courbe n'a de valeur que pour une seule température. C'est maintenant l'influence de la température sur les chaleurs de dissolution, qui donnera la décision dans laquelle des deux directions la courbe bc pourra se prolonger à des températures inférieures. En tout cas, la courbure de ce prolongement sera fort minime, parce qu'un changement trop rapide, soit dans l'une soit dans l'autre direction, amènerait toujours un changement de signe dans la valeur de $Q_c^{\infty x}$, contraire à celui qui correspond avec la direction acceptée pour la branche nouvelle.

Il serait fort intéressant de trouver un sel, pour lequel les dissolutions de la branche I pourraient exister dans un intervalle de températures au-dessous du point de fusion si grand, que la quantité du sel dans la dissolution, après avoir augmenté, irait diminuer de nouveau, pour s'approcher de la composition d'hydrate solide en abaissant davantage la température.

Branche II. Considérons maintenant les dissolutions plus connues, appartenant à la branche II de la courbe des tensions — qui contiennent plus d'eau que le sel hydraté ou anhydre.

L'équation $$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{dS}{dlp}\right)_T \times \frac{Q_c^{\infty x}}{2\,T^2\,(x - c)}$$

contient un terme, $\frac{dS}{dlp}$, qui est toujours négatif; $(x - c)$ est maintenant positif et le signe de $\frac{dS}{dt}$ est donc nécessairement contraire à celui de $Q_c^{\infty x}$.

Commençons de nouveau dans le point de fusion. $Q_c^{\infty x}$ est alors la chaleur de fusion et négatif; $\frac{dS}{dt}$ est donc d'abord positif, et si l'on s'éloigne au-dessous du point de fusion, S diminue ou bien x s'accroît.

S'il existait un sel anhydre pour lequel la courbe des chaleurs de dissolution aurait la forme de la fig. 16 (OA étant la chaleur de fusion) la valeur négative de $Q_0^{\infty x}$ deviendrait d'autant plus grande que x augmenterait. Dans ce cas on ne pourrait jamais attendre un changement de signe de $Q_0^{\infty x}$ et la valeur de $\frac{dS}{dt}$ resterait toujours positive. La quantité de sel dans la dissolution diminuerait à mesure qu'on s'éloignerait du point de fusion.

Cependant j'ai démontré dans le chapitre précédent (p. 112—114), qu'il est incertain si un tel cas se présente jamais pour un sel anhydre ou hydraté; mais qu'au contraire pour la plupart des sels la courbe OABC (fig. 13) pourrait représenter le cours des chaleurs de dissolution $Q_c^x$ pour des quantités différentes de x. Si l'on veut en déduire les valeurs de $Q_c^{\infty x}$ pour les valeurs de $x > c$, dont il s'agit ici, bien des cas peuvent se présenter.

Pour le sel $CaCl_2 . 6 H_2O$ (voyez fig. 14) la forme de la courbe est telle que, même pour les dissolutions les moins concentrées, la valeur de $Q_e^{\infty x}$, coupée de CA par la tangente, restera toujours négative, quoique sa grandeur diminue continuellement à mesure que x devient plus grand; $\frac{dS}{dt}$ reste donc toujours positif, quoique sa valeur diminue vers les températures inférieures.

Pour les hydrates à 4 $H_2O$ et à 2 $H_2O$, l'axe pour les chaleurs de dissolutions coupe la courbe AE (voyez p. 107). Si l'on représente dans la fig. 17 par OX l'axe pour $CaCl_2.2H_2O$, et qu'on prend $OC = 2$, CA représente la chaleur de fusion, et la chaleur de dissolution $Q_2^x$ devient zéro pour $x = OD$. D'aprés page 108 c'est le cas pour $x = \pm 4$. C'était la concentration de la dissolution saturée à 95° environ. Pour les valeurs de $x > 4$, $Q_2^x$ devient positif. Cependant la concentration diminue toujours pour les températures plus basses que 95°, parce que la valeur de $Q_2^{\infty x}$ est encore négative — la tangente au point D coupant encore CA au-dessous de l'axe. Cette valeur ne devient nulle que pour une

concentration x de la dissolution saturée = OF, parce que la tangente au point E coupe l'ordonnée AC dans l'axe.

La valeur négative de $Q_2^{\infty x}$ et ainsi la valeur positive de $\frac{dS}{dt}$ diminuent à mesure que la température s'abaisse, et que x devient plus grand; mais les expériences sur la solubilité de $CaCl_2 . 2 H_2O$ démontrent que ces deux valeurs ne sont pas encore devenus zéro, au-moment que l'hydrate à $4 H_2O$ apparaît. Si l'hydrate à $2 H_2O$ pourrait exister à des températures encore plus basses, il eut été probable que ces deux valeurs auraient passé par zéro — pour une concentration encore moins forte.

La valeur de $Q_c^{\infty x}$ peut encore devenir zéro, quoique toute la courbe des valeurs de $Q_c^x$ se trouve au-dessous de l'axe, pour les sels dont la courbe des chaleurs de dissolution est représentée par la forme de la fig. 18 (voyez pg. 112), si la partie descendante correspond encore à des concentrations saturées à de basses températures.

Alors il est possible, que pour un point B la tangente coupe l'axe exactement dans le point C, OC étant = c. Si la distance de la courbe de l'axe est trop grande, cela ne peut arriver; et pour les dissolutions encore plus diluées, pour les quelles les chaleurs de dissolution $Q_c^x$ sont représentées par la partie de la courbe au delà du point d'inflexion D, la direction des tangentes s'abaissera de nouveau. On conclut donc — qu'en partant du point de fusion d'un hydrate ou d'un sel anhydre vers des températures inférieures, il y aura toujours une courbe de solubilité pour des valeurs de $x > c$; mais la possibilité existe tant pour les sels, dont la chaleur de dissolution à saturation dans l'eau ($Q_c^x$) reste toujours négative, que pour celles dont cette quantité de chaleur devient positive pour des quantités plus grandes d'eau — que la chaleur de dissolution dans la dissolution saturée ($Q_c^{\infty x}$) devient zéro.

Dès ce point un changement de direction dans la courbe de solubilité doit survenir. On peut, de la même manière

que pour la branche I, démontrer que le sens de ce changement dépendra beaucoup de l'influence de la température sur les chaleurs de dissolution $Q_c^x$. Or cette l'influence n'est pas connue pour les dissolutions saturées [1]). Le changement de direction sera en tout cas fort lent. Le changement le plus probable est, que $Q_c^{\infty x}$ deviendra positif pour les températures encore plus basses, et qu'alors $\frac{dS}{dt}$ deviendra négatif. On aura alors, en partant du point de fusion, deux branches de la courbe de solubilité:

| Branche | $Q_c^{\infty x}$ | $\frac{dS}{dt}$ | $\frac{dx}{dt}$ |
|---|---|---|---|
| IIa | — | + | — |
| IIb | + | — | + |

et pour le point entre ces deux branches:

$$Q_c^{\infty x} = 0. \qquad \frac{dS}{dt} = 0. \qquad \frac{dx}{dt} = 0.$$

Pour la plus grande partie des sels anhydres et hydratés c'est la branche IIa de la courbe de solubilité qui seule est connue, quoiqu'elle n'aît presque jamais été poursuivie jusqu'au point de fusion, ou bien jusqu'au point dans lequel survient un hydrate inférieur. L'étude des chaleurs de dissolution à saturation est à peine commencée. Cependant il n'y a pas d'exemples que les chaleurs connues soient en contradiction avec l'accroissement de solubilité avec la température; du moins si l'on a soin de considérer la chaleur de dissolution de l'hydrate solide, qui peut exister au sein de la dissolution à la température de l'expérience [2]).

Il n'y a que l'isobutyrate de chaux à $5\,H_2O$ qui présente quelque incertitude. D'apres MM. Chancel et

---

1) Les déterminations de Thomsen (T. I, 70) et de Pickering (Journ. Chem. Soc. 1887. 338) n'ont regard qu'à des dissolutions non saturées; elles démontrent qu'on ne peut donner de règle générale pour l'influence de la température.

2) On ne peut pas trop accentuer cette condition, une confusion effroyable s'étant introduite, faute d'y avoir fait attention.

PARMENTIER [1]) la chaleur de dissolution $Q_s^x$ serait positive. M. LE CHATELIER [2]) prétend avoir démontré que cette valeur est un peu négative comme l'exigerait sa formule. M. CHANCEL [3]) n'a pas accepté cette rectification. Il serait possible qu'on aurait ici le cas que $Q_s^x$ serait un peu positif et que pourtant $Q_s^{\infty x}$ serait négatif comme l'exige la formule (14) pour la branche IIa. M. LE CHATELIER n'a pas considéré la grande différence qui peut exister entre ces deux valeurs.

Le nombre des sels qui présentent les branches IIa et IIb est fort limité; il y en a peu d'entre eux dont la conduite soit exactement connue. Outre le $Na_2SO_4$ anhydre, mentionné p. 29, il y a quelques sels de chaux, comme le propionate [4]), le butyrate [5]), le valérate [6]), le capronate [7]); le valérate [6]) et le capronate de baryte [7]), et le butyrate de zinc [8]). Pour tous la solubilité, en partant des températures peu élevées, decroît d'abord, passe par un minimum, et augmente ensuite. Des valeurs de $Q_c^{\infty x}$ rien n'est connu. Quant aux valeurs de $Q_c^x$ on sait, que pour les dissolutions de $Na_2SO_4$ appartenant à la branche IIb, $Q_c^x$ est positif; pour les dissolutions du butyrate de chaux cette valeur serait positive [1]) pour les températures inférieures (branche IIb), négative [2]) pour les températures élevées (branche IIa). Il y aurait donc selon toute apparence concordance avec la formule thermodynamique.

Pour une multitude de sels la branche IIb s e u l e est connue jusqu'ici. Outre les sels connus depuis longtemps ($Na_2CO_3$, $SrSO_4$, $CeSO_4$, $Th(SO_4)$ [2]) il y a multitude de sulfates anhydres ou contenant peu d'eau (ETARD), et en outre le xylidinate [9]) et l'isobutyrate [8]) de zinc, l'isobutyrate de chaux à 1 $H_2O$, [1])

---

1) Compt. Rend. 104, 474. 2) ibid. p. 679. 3) ibid. p. 881.
4) Monatsh. für Chemie 8, 603.
5) Lieb. Annal. 213. 65 et Compt. Rend. 104, 474.
6) Monatsh. für Chemie, 9, 317. 7) Monatsh. für Chemie. 9, 592.
8) Berl. Ber. 1878, 1790. 9) Berl. Ber. 1877, 860.

(qui existe au-dessus de 80°) et les sels de chaux de l'acide acétique [1]) dipropylacétique [2]) et diaethylacétique [3]). Pour l'isobutyrate de chaux M. LE CHATELIER à démontré que la valeur de $Q_1^x$ est positive. Pour une partie des autres on ne sait que cette valeur est positive, que pour les dissolutions non saturées.

La conduite du $Na_2SO_4$ anhydre, qui appartenait auparavant à cette même catégorie, mais dont M. TILDEN à réalisé la première partie de la branche IIa, fait espérer que l'étude poursuivie pourra démontrer pour les autres sels, qu'un minimum de solubilité sera suivi de nouveau par un accroissement, si l'on s'avance vers des températures élevées.

La branche IIb se rencontre aussi chez le sulfate de chaux et quelques sels organiques de chaux et de baryte [4]). Aussi pour ces sels la courbe de solubilité n'a pu être poursuivie encore jusqu'au minimum, et la branche IIa est encore inconnue. Ces sels présentent cependant une autre particularité. Au-dessous d'une température relativement basse, (35° pour $CaSO_4 . 2 H_2O$) la solubilité, qui avait augmenté en abaissant la température, va diminuer par abaissement de température prolongé, après avoir passé par un maximum. On s'attend à ce que la chaleur de dissolution $Q_c^{\infty x}$, qui est positive pour la branche IIb, doive être négative pour cette branche nouvelle IIc, après avoir passée par zéro. D'après M. BERTHELOT [5]) ce serait bien le cas pour le sulfate de chaux quant à la chaleur de dissolution ordinaire ($Q_c^x$)

---

1) Monatsh. für Chemie 8,600.
2) „ „ „ 9,321.
3) „ „ „ 9,599.
4) Succinates et isosuccinates de chaux et de baryte. Monatsh. 7,266
Isovalérate et methylaethylacétate de chaux, „ 8,566
Formiate et acétate de baryte, „ 8,599
Isoheptylate de chaux, Lieb. Ann. 209, 336.
5) Mécan. Chim. I, 131. Les quantités de chaleur sont fort minimes. Elles ont peu d'exactitude étant déterminées au moyen d'une réaction compliquée.

Il ne faut pas confondre ce maximum de solubilité, qui se présente dans la courbe continue d'un sel, avec les maxima qui résultent de l'intersection de deux courbes pour deux hydrates d'un sel, lorsque l'une est ascendante et l'autre descendante. Dans ce dernier cas — je ne rappelle que les exemples de sulfate de soude, carbonate de soude, sulphate de thorium — il y a changement brusque de direction de la courbe, accompagné de changement brusque dans la chaleur de dissolution. Dans le cas actuel ces deux changements sont continus, parce que c'est toujours le même système dont l'équilibre change graduellement [1]).

Il semble donc, que, grâce aux changements possibles dans la valeur de $Q_c^{\infty x}$, la courbe II de la solubilité puisse présenter du moins trois branches. Elles sont représentées dans la figure 19 de la manière ordinaire, la concentration S augmentant dans la direction ascendante. Alors $t_1$ représente la température du maximum de solubilité, $t_2$ celle du miminum, $t_3$ le point de fusion du sel hydraté ou anhydre [2]).

Si nous voulons exprimer pour les hydrates également les deux branches de la courbe I (pour les dissolutions plus riches en sel que l'hydrate), il faudra recourir à la repré-

---

1) Ainsi l'isobutyrate de chaux n'appartient pas à cette catégorie. Le maximum à 80° résulte du changement des cristaux à 5 $H_2O$ en d'autres à 1 $H_2O$; et M. LE CHATELIER prétend à juste titre, que l'étude soigneuse devra démontrer ici un changement brusque dans la direction de la courbe de solubilité. Au contraire pour le sulfate de chaux j'ai donné une preuve (p. 74) qu'il y n'a pas changement dans l'état d'hydratation.

2) Pour un sel anhydre cette représentation ne peut être faite, qu'en désignant par S la quantité du sel, non sur 100 parties d'eau dans la dissolution, mais dans 100 parties de la dissolution elle-même. Autrement S serait $\infty$ pour le point de fusion.

Les branches IIa et IIc ne diffèrent que dans le signe, de $\frac{d^2S.}{dt^2}$ Il n'est cependant pas encore certain si cette différence existe pour toute leur étendue. Autrement elle présenterait un critère commode dans les cas que la branche IIb n'était pas connue.

sentation que j'ai suivie dans le Chapitre I, pour conserver la comparabilité avec les courbes des tensions — c'est à dire faire accroître la valeur de S dans la direction descendante. Les branches des dissolutions saturées, dont l'existence paraît possible à présent, se trouvent réunies dans la figure 20. La ligne AB indique la concentration de l'hydrate.

Peut-être n'y aura-t il aucun sel hydraté qui fournisse toutes ces branches en même temps. Pour les sels anhydres les branches Ia et Ib ne peuvent exister.

On pourrait se demander, si les branches Ib et IIb ne pourraient se rencontrer dans un point de AB, de sorte qu'on obtiendrait une région fermée, autour de laquelle serait le champ des dissolutions non saturées. Alors la solution aurait au point de rencontre la même composition que l'hydrate, et le phénomène de dissolution se changerait de nouveau en fusion. Or-aussi longtemps qu'on peut admettre que la fusion absorbe de la chaleur, le liquide existera au-dessus, le corps solide au-dessous du point de fusion; et parce que cette condition ne serait pas satisfaite dans la figure — la rencontre des branches IIb et Ib ne peut être expectée.

Les nouvelles branches, indiquées pour les courbes de solubilité, rendent nécessaire à la fin, de considérer encore pour un moment les tensions. La figure 21 donne un aperçu des changements de directions que la courbe des tensions pourra éprouver en tenant compte des cas nouveaux.

Les branches IIa et IIb de cette courbe sont celles que nous avons étudiées amplement. Comme l'indiquent les courbes des tensions des dissolutions à concentration constante, elles représentent toutes deux des dissolutions saturées dont la teneur en eau augmente à mesure que la température s'abaisse. Elles correspondent donc ensemble à la courbe IIa de la solubilité (fig. 20).

Si la concentration s'accroît de nouveau dès le point A, il faut que la courbe des tensions des dissolutions saturées soit

dans ce point tangente à la courbe de la dissolution, qui possède une concentration égale à celle au point du minimum de solubilité. La branche IIc devra s'abaisser beaucoup plus fortement que IIb, pour s'avancer vers des dissolutions plus concentrées (IIc fig. 21 correspond à IIb fig. 20).

S'il se présente à une température plus basse un maximum de solubilité, la branche IIc doit avoir au point B pour tangente la courbe de tensions d'une dissolution ayant la concentration du point maximum.

Dès le point B la branche IId, qui sera analogue à IIc fig. 20, se tourne de nouveau vers les courbes des dissolutions plus diluées. Cette branche pourrait être ascendante (comme IIa) ou descendante (comme IIb). Le dernier cas est le plus probable, parce que la courbe IIa ne se rencontre que si le changement de concentration est fort rapide, ce qui n'est pas le cas ici.

Quant à la courbe Ia, elle se dirige en partant du point de fusion vers des concentrations plus grandes. Si jamais un retour vers des dissolutions plus faibles devenait possible, la courbe aurait au point C pour tangente la courbe de la dissolution ayant la concentration du point maximum. La branche Ib qui commencerait en ce point serait descendante, parce que la chaleur de transformation de la formule 8a (voyez p. 101) est toujours positive lorsque $c > x$. La valeur de $\frac{dp}{dt}$ est donc positive, auss bien pour la branche Ib que pour Ia. Cependant — la branche Ib descendra beaucoup moins vite que la branche Ia.

## CONCLUSIONS.

Le Chapitre I fait connaître toute la série de combinaisons solides entre $CaCl_2$ et $H_2O$ qui peuvent exister entre les températures de — 55° à + 260°. Ce sont: $CaCl_2.6H_2O$, $CaCl_2 . 4 H_2O\ \alpha$, $CaCl_2 . 4 H_2O\ \beta$, $CaCl_2 . 2 H_2O$, $CaCl_2 . H_2O$.

Les deux hydrates à $4 H_2O$ furent distingués pour la première fois; l'hydrate à $2 H_2O$ n'avait jamais été isolé de la dissolution pure, l'hydrate à $1 H_2O$ était inconnu.

Les solubilités de ces hydrates furent déterminées jusqu'à leurs points de fusion, ou jusqu'aux températures de transformation en d'autres hydrates.

Parmi ces hydrates celui à $6 H_2O$ présente la particularité qu'il peut exister au sein de dissolutions contenant une plus petite quantité d'eau, qu'il n'en contient lui-même. La courbe de solubilité pour cet hydrate présente deux branches qui se rencontrent dans le point de fusion.

Cette observation vérifie les conclusions tirées d'une formule de M. VAN DER WAALS et établit l'analogie parfaite des hydrates salins avec les hydrates de gaz.

Le Chapitre II contient une revue générale du phénomène de la solubilité des sels. Elle conduit à ce résultat, que (s'ils n'interviennent des causes perturbatrices) des complexes liquides entre un sel et l'eau sont possibles en toutes proportions: chacune au-dessus d'une certaine température, à laquelle ce liquide va déposer: soit la glace, soit le sel anhydre, soit tel hydrate solide.

Les courbes de solubilité de tous ces corps solides forment une série enchaînée, entre le point cryohydratique et le point de fusion du sel anhydre.

Chaque corps solide (hydrate, glace, ou sel anhydre) a une courbe de solubilité distincte. Ces courbes se coupent deux à deux à angle vif dans les points de rencontre, où les deux corps peuvent être en équilibre avec la même dissolution.

Ces résultats sont entièrement opposés aux opinions généralement admises de l'existence d'un même hydrate dans l'état liquide que dans l'état solide, et de la transformation graduelle de l'état d'hydratation du sel dans la dissolution, lors de la formation d'un autre hydrate.

Un aperçu historique et critique du développement de ces idées, démontre qu'elles sont entièrement inadmissibles, et qu'il faut admettre dans l'état liquide un équilibre spécial entre les molécules du sel et de l'eau, différant également du sel anhydre et de tous les hydrates possibles.

L'étude des différents hydrates de $CaCl_2$ ayant présenté bon nombre d'exemples d'équilibres instables, une revue systématique est donnée des phénomènes de sursaturation simple et multiple.

Le Chapitre III contient une description des méthodes suivies et des résultats obtenus dans la détermination des tensions de plusieurs systèmes contenant $CaCl_2$ et $H_2O$ entre $-15°$ et $+205°$, soit:

mélanges de deux hydrates,
dissolutions sans sel solide,
dissolutions saturées en présence de différents hydrates.

Les courbes de tensions pour les dissolutions ont été comparées à la courbe générale déduite de la formule de M. VAN DER WAALS pour l'équilibre de deux corps en trois phases. Il en résulte que la courbe pour l'hydrate $CaCl_2.6H_2O$ présente: non seulement la branche I correspondant aux dissolutions qui contiennent plus de sel que l'hydrate, et la branche II pour les dissolutions ordinaires qui contiennent plus d'eau que l'hydrate — mais qu'aussi cette branche II se compose de deux parties IIa et IIb, situées des deux côtés d'un point à tension maximum; la première descendante de ce point jusqu'au point de fusion, la deuxième descendante vers les températures inférieures au point de tension maximum. Cet exemple réalise pour la première fois les trois branches, prédites par la théorie, chez un même hydrate. Les courbes des autres hydrates ne font voir que

les branches IIb; celle de $CaCl_2 . 2 H_2O$ indique aussi le commencement de IIa.

Le Chapitre IV considère les points d'intersection des différentes courbes des tensions.

Dans ces points se rencontrent non seulement deux courbes pour les dissolutions saturées de deux hydrates, mais 3° la courbe de l'équilibre de ces deux hydrates avec la vapeur d'eau, et 4° la courbe pour l'équilibre de ces mêmes hydrates avec la dissolution seule. Les courbes de cette dernière catégorie, sont toutes des courbes de fusion compliquée. Leurs directions ont été établies.

Ces points de rencontre sont des points quadruples, dans lesquels coexistent deux hydrates, la dissolution et la vapeur d'eau.

L'étude des transformations, qui s'accomplissent entre ces quatre phases en fournissant ou en enlevant de la chaleur, permet d'établir les conditions nécessaires pour que ces points soient des points de transition pour tel ou tel hydrate ou pour le liquide.

En considérant les équations thermodynamiques pour les courbes d'équilibre de deux hydrates avec la vapeur d'eau, ou bien avec la dissolution — un examen est établi sur la possibilité d'une rencontre de deux courbes de la première ou de la seconde catégorie, et ainsi sur la compatibilité ou l'incompatibilité, soit de deux hydrates non-successifs, soit de deux modifications d'un même hydrate.

Le Chapitre V contient une considération des tensions observées, au point de vue de la thermodynamique.

Pour les systèmes composés de deux hydrates de $CaCl_2$ et de la vapeur d'eau, la règle déduite par M. Frowein a été confirmée: que le rapport $\frac{p}{\pi}$ de la tension à la tension de l'eau pure doit s'accroître avec la température.

Pour les tensions des dissolutions sans sel solide, la loi de M. Kirchhoff a été confirmée pour toutes les dissolutions étudiées; les doutes énoncés à l'égard de sa valabilité ont été refutes.

Pour les concentrations fortes des dissolutions de $CaCl_2$ la loi de WÜLLNER n'a aucune valeur.

Un aperçu critique des désaccords qu'on avait cru observer entre la formule de M. KIRCHHOFF pour les tensions des dissolutions saturées des sels et les expériences, fait voir que ces désaccords n'existent pas.

L'avantage de la formule modifiée de M. VAN DER WAALS sur la formule originelle de M. KIRCHHOFF est démontré, en ce qu'elle indique pour les dissolutions des sels: les différentes branches de la courbe des tensions, qui se sont présentées ensemble dans le cas de l'hydrate $CaCl_2 . 6 H_2O$.

Au moyen des déterminations thermochimiques de M. THOMSEN la formule de M. VAN DER WAALS est vérifiée et trouvée d'accord avec les observations sur les dissolutions saturées de $CaCl_2 . 6 H_2O$. Un accord qualitatif a pu être établi pour les hydrates inférieurs.

Un examen des données sur les chaleurs de dissolution des différents sels, et à différents degrés d'hydratation, conduit à une représentation générale de ces chaleurs de dissolution en fonction de la quantité d'eau, en partant du sel anhydre ou de l'hydrate fondu. Cette courbe générale représente également les chaleurs de dissolution pour les deux catégories de sels de M. THOMSEN, et pour les sels qui semblaient faire exception. Elle permet de tirer quelques conclusions au moyen des équations de MM. KIRCHHOFF et VAN DER WAALS, tant à l'égard des changements de signe qu'on peut attendre dans la valeur de $\frac{p}{\pi}$ sur la branche IIb de la courbe des tensions des dissolutions saturées — qu'à l'égard de la probabilité de l'existence ou de la non-existence de la branche IIa de cette courbe, et de son étendue dans le cas des sels anhydres ou hydratés.

Le Chapitre VI considère les variations de concentrations des dissolutions saturées au point de vue de la thermodynamique.

La formule originelle de M. VAN DER WAALS est modifiée pour la rendre applicable au cas des dissolutions salines. Les avantages qu'elle présente sur la formule approximative de M. LE CHATELIÉR sont démontrés. L'application numérique aux dissolutions saturées de $CaCl_2 . 6 H_2O$ donne un accord satisfaisant.

Pour les dissolutions ordinaires, qui contiennent plus d'eau que les hydrates solides ou sels anhydres, on arrive à la conclusion générale que: la variation de la concentration avec la température a le signe contraire à la chaleur de dissolution à saturation, ce qui s'accorde avec l'énoncé de M. LE CHATELIER. Pour les dissolutions des hydrates, qui contiennent moins d'eau que ces hydrates, on parvient à la conclusion inverse.

La courbe générale, déduite dans le .Chap. V pour les chaleurs de dissolution dans l'eau, permet aussi de déduire les chaleurs de dissolution dans une quantité infinie de la dissolution saturée, qui entrent dans la formule nouvelle.

Une étude des changements de signe, que peuvent acquérir ces chaleurs de dissolution en partant du point de fusion du sel anhydre ou hydraté vers des températures plus basses et des concentrations plus faibles ou plus fortes, — rend intelligibles les rapports des différentes courbes de solubilité ascendantes ou descendantes, qu'on avait rencontrés jusqu'ici dans l'étude des sel anhydres ou hydratés, et — en fait prévoir encore d'autres.

Enfin il est démontré qu'une différence fondamentale existe entre ces changements graduels de la courbe de solubilité pour un même hydrate, et le changement brusque dans les points de transformation.

---

Fig. 12.

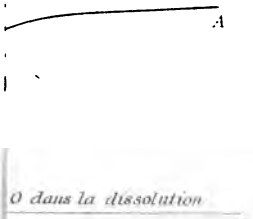
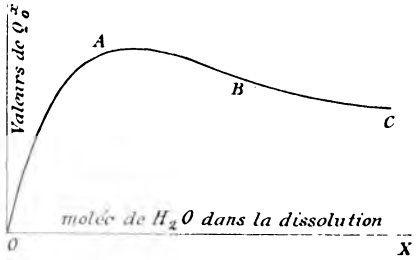



Fig. 13.



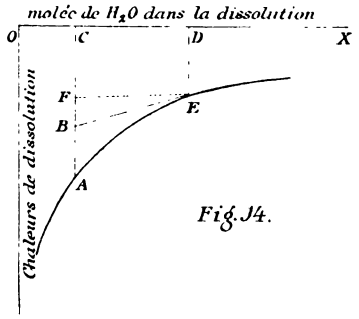




Fig. 14.

Fig. 15.

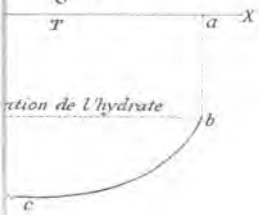



Fig. 16.

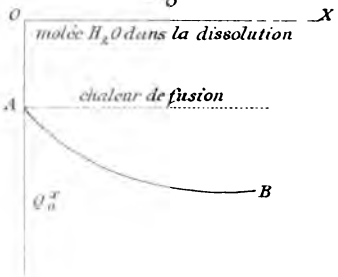
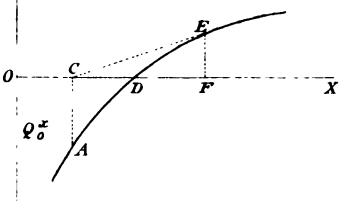



Fig. 17.



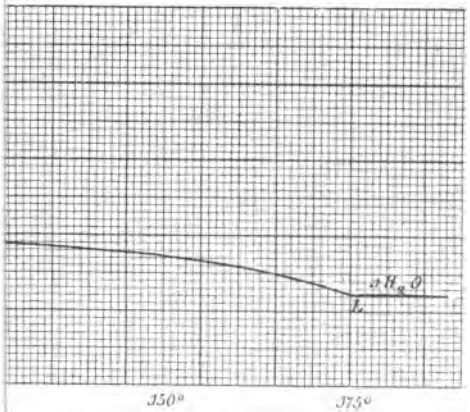




Fig. 20.

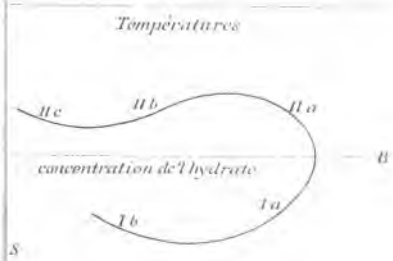
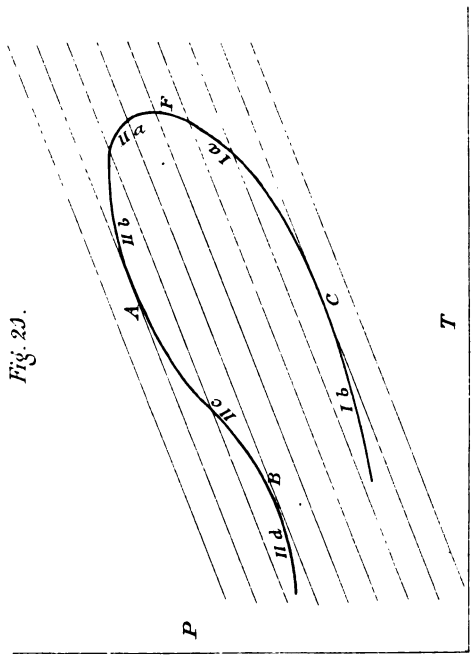



Fig. 23.



# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

## Contribution à la connaissance de la cupréine

PAR M. A. C. OUDEMANS JR.

### I.

C'est la libéralité de M.M. HOWARDS and SONS renommés fabricants de quinine, qui me mit en état de faire des recherches approfondies sur la cupréine et ses dérivés. Ces Messieurs eurent l'obligeance de mettre à ma disposition quelques hectogrammes de sulfate basique de cupréine et me permirent ainsi d'enrichir ma connaissance concernant les propriétés des alcaloïdes des écorces du quinquina.

Le sel, tel que je l'avais obtenu, avait une structure cristalline prononcée mais une teinte grisâtre. Il se dissolvait presque entièrement dans un excès d'acide dilué en formant un liquide jaune-brunâtre.

Pour la préparation de la cupréine de ce sel, on serait tenté de décomposer sa solution dans l'acide chlorhydrique dilué par addition d'alcali et plus spécialement d'ammoniaque en léger excès, vu que la cupréine, comme cela résulte des recherches de M. HESSE et de M.M. PAUL et COWNLEY, se

dissout surtout très facilement dans les alcalis caustiques fixes et en moindre degré dans l'ammoniaque liquide.

Cependant cette manière d'agir ne mène pas au but; car si l'on verse la solution acide du sulfate dans un excès d'eau ammoniacale, en ayant soin de remuer sans cesse le liquide, il se précipite toujours, avec l'alcaloïde libre, une certaine quantité de sulfate basique peu soluble.

C'est pourquoi j'ai préféré la préparation de la base organique d'une solution de chlorhydrate neutre (sel nommé acide par d'autres chimistes). On se la prépare aisément en chauffant le sulfate basique de commerce avec son poids décuple d'eau et en ajoutant successivement de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'on ait obtenu une liqueur claire et limpide, puis, en remuant continuellement celle-ci, la solution d'une masse de chlorure barytique calculée et suffisante pour la précipitation de l'acide sulfurique. Après que ce sel s'est déposé à l'état compact, on filtre le liquide à travers le charbon animal et on le verse après le refroidissement peu à peu dans une solution diluée d'ammoniaque liquide dans l'eau en ayant soin d'agiter continuellement.

Dans cette opération on fait bien d'effectuer la précipitation de l'alcaloïde par portions en employant une quantité limitée d'ammoniaque et en laissant toujours un petit excès de cet réactif, facile à reconnaître par l'odeur. Il n'est pas convenable d'invertir l'ordre des manipulations et d'ajouter l'ammoniaque à la liqueur acide, à moins que celle-ci ne soit très diluée; en effet dans ces circonstances il peut aisément se former une certaine quantité de chlorhydrate basique mal soluble qui se mélange à la cupréine libre et qui est enlevée du précipité obtenu par un lavage prolongé à l'eau.

Quant à celui-ci, on le transporte sur le filtre et on le lave aussi vite que possible à l'eau froide à l'aide de la trompe. On fait bien de ne pas jeter les liqueurs ammoniacales qui ont passé par le filtre. En les concentrant par l'évaporation et en ajoutant à la fin un petit excès d'am-

moniaque, on en retire de nouveau un précipité de cupréine, qui quoique coloré, peut servir à la préparation de quelques sels de cette base.

Pendant ces manipulations on s'aperçoit bientôt que la cupréine a beaucoup plus de tendance, comparativement aux autres alcaloïdes de quinquina, à se colorer et à se détériorer sous l'influence de divers agents chimiques. Le traitement réitéré de la même préparation (l'évaporation et la dissolution), mène presque toujours au résultat, que la substance se colore de plus en plus en prenant une teinte jaunâtre, brunâtre, rougeâtre et même noirâtre.

Ce phénomène semble se présenter surtout sous l'action des acides oxydants, comme l'acide azotique et l'acide chlorique, et des alcalis, spécialement sous l'influence de l'ammoniaque caustique. Quelquefois, quand on évapore à sec pareilles solutions colorées on obtient comme résidu, en reprenant par l'eau, une poudre noirâtre soluble d'une couleur violet foncé dans l'alcool et l'acide acétique glacial et qui se sépare de cette solution après l'évaporation à l'état cristallin. La quantité de cette substance est toujours très minime. On l'obtient en majeure proportion, comme nous le verrons dans la suite, en chauffant l'azotate neutre à l'état sec au-dessus d'une certaine limite de température.

Quand on désire séparer la cupréine de ses solutions colorées, on ne réussit pas d'ordinaire à l'avoir pure en employant le charbon animal; il est préférable d'ajouter au liquide une petite quantité d'ammoniaque liquide diluée de sorte qu'on obtienne un précipité exigu en remuant la liqueur. Après que celle-ci s'est clarifiée par la coagulation de la substance séparée on se convainct que cette dernière s'est emparée du principe colorant; on répète cette opération jusqu'à ce qu'on ait atteint le but.

L'alcaloïde qui se sépare d'une solution de sel cupréique par l'addition de l'ammoniaque, a maintes fois une teinte jaunâtre, surtout quand on n'a pas suffisamment dilué le réactif. La meilleure manière de purifier un telle matière

consiste en la digestion par l'alcool à 70 p.ct.; celui-ci enlève le principe colorant et une partie de l'alcaloïde; le résidu, parfaitement blanc, peut être recristallisé de l'alcool fort ou séparé de cette solution par l'addition ménagée d'eau, jusqu'à ce que la liqueur tende à se troubler.

Cette dernière manière d'agir a l'avantage de fournir un alcaloïde pur et d'une blancheur irréprochable, tandis qu'au contraire, l'evaporation des solutions alcooliques a pour effet la coloration croissante de la matière dissoute et par suite l'obtention d'un produit impur.

Quant aux propriétés de la base, je ne puis que confirmer en général les résultats obtenus et communiqués par M. Hesse [1]).

La cupréine se dissout assez bien dans l'alcool fort mais en faibles proportions dans l'éther, le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme et l'essence de pétrole.

Elle se sépare de sa solution dans l'alcool fort sous forme de petits cristaux transparents; la solution dans l'éther aqueux dépose des grumeaux cristallins contenant 2 molécules d'eau, suivant les observations de M. Hesse, confirmées par les miennes.

L'alcaloïde qui se sépare par l'addition d'eau, à une solution chaude dans l'alcool concentré, contient toujours une petite quautité d'eau, (d'environ 1.3 p.c.), correspondant à $^1/_3$ de molécule. Je crois devoir admettre que cette quantité d'eau est en combinaison chimique et non pas absorbée par l'effet de l'hygrospicité et cela en vertu du fait remarquable que la matière change totalement d'aspect par la dessiccation à une température de 100°—130°; en effet l'alcaloïde se présentant d'abord sous la forme d'une poudre sableuse, se transforme en une masse beaucoup plus dégagée et d'une, structure cristalline plus distincte. Je n'hésite donc pas à

1) Ann. der Chem. u. Pharm. **230**. p. 58 et suiv.

attribuer la formule 3 $(C_{19}H_{22}Az_2O_2) + H_2O$ au corps séparé par l'addition d'eau à une solution alcoolique et séché à l'air.

Le point de fusion de la cupréine séchée à 140° est situé, selon une expérience de mon collègue M. le Prof. HOOGEWERFF à environ 197°, ce qui s'accorde assez bien avec le chiffre de M. HESSE (198°).

L'analyse, exécutée par M. E. H. EKKER, donna les résultats suivants.

1). 0.7502 gr. de cupréine, cristallisée dans l'éther aqueux et séchée à l'air perdirent 0.1008 gr. d'eau à 130°—140°, ce qui correspond à 13.4 p.ct.

La formule $C_{19}H_{22}Az_2O_2+2H_2O$ exige une teneur de 10.4 p.ct.

2). 0.2808 gr. d'alcaloïde, cristallisé dans l'éther et séché à 130° donnèrent 0.7602 gr. $CO_2$ et 0.1865 gr. $H_2O$.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| $C_{19}$ | 73.8 | 73.5 |
| $H_{22}$ | 7.3 | 7.1 |
| $Az_2$ | — | — |
| $O_2$ | — | — |

Ces résultats s'accordent très bien avec ceux de l'analyse du chloroplatinate neutre, exécutée en partie par M. EKKER en partie par moi.

1). 0.9461 gr. de chloroplatinate séché à 145°, perdirent 0.0265 gr. d'eau = 2.8 p.ct., ce qui correspond à 1 molécule d'eau de cristallisation (2.44 p.ct).

2). 0.4136 gr. du même sel donnèrent 0.1094 gr. de platine = 26.45 p.ct. La formule $C_{19}H_{22}Az_2O_2, H_2PtCl_6 + H_2O$ exige une teneur en platine de 26.34.

3). M. EKKER obtint 0.6392 gr. $CO_2$ et 0.1809 gr. $H_2O$ de 0.5611 gr. de chloroplatinate séché à 110°—130°.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| $C_{19}$ | 31.1 | 31.7 |
| $H_{24}$ | 3.7 | 3.3 |
| $Az_2$ | — | — |
| $O_2$ | — | — |
| Pt | 26.5 | 26.4 |
| $Cl_6$ | — | — |

La cupréine se comporte comme une base diacide et donne avec la plupart des acides deux séries de sels, que je nommerai basiques et neutres. Avec quelques acides, comme l'acide sulfurique, elle se combine encore pour former un sel dont la teneur en acide sur la même quantité d'alcaloïde est double de celle du sel neutre et qui par conséquent doit être considéré comme un sel acide.

Les sels basiques sont en général peu solubles dans l'eau tandis qu'au contraire les sels neutres et acides s'y dissolvent assez bien.

Comme l'a déjà remarqué M. Hesse, les solutions aqueuses des sels basiques sont colorées en jaune; la couleur caractérique jaune-citron de ces liqueurs qui se retrouve dans les produits les plus purs, ne doit pas être confondue avec la teinte brunâtre qui est la suite de la détérioration successive de la cupréine sous l'influence de l'évaporation etc. A l'appui de ce que je viens de dire je remarque que les sels basiques blancs qui se dissolvent dans l'eau avec une teinte jaune, donnent avec l'alcool absolu des solutions parfaitement incolores.

Les solutions des sels neutres composés de cupréine et d'acides incolores ne présentent généralement aucune coloration tant qu'elles ne contiennent pas une certaine quantité de sel basique formée par l'effet de la dilution et de la dissociation.

Il est probable, que les combinaisons neutres parfaitement pures de cupréine et d'acides incolores sont de même incolores; mais je n'ai pas réussi à préparer des sels en cristaux un peu volumineux sans qu'elles présentassent une teinte jaunâtre.

En tout cas le bromhydrate et le iodhydrate neutres font exception à cette règle; le premier a décidément une couleur jaune, tandisque le second présente une magnifique couleur orangée.

Dans mes expériences sur le pouvoir rotatoire de la cupréine et de ses dérivés je me suis servi de la même

méthode que j'ai employée jadis dans mes récherches sur la quinamine, la conquinamine, etc. Les valeurs de $(\alpha)_D$ furent calculées à l'aide de la formule $(\alpha)_D = \frac{V\alpha}{lp}$.

Voici les résultats des expériences exécutées avec la cupréine libre et anhydre en la dissolvant dans l'alcool absolu.

| N°. | p | V | l | t | $\alpha_D$ | | $(\alpha)_D$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.1310 gr. | 19 c.c. | 302.8 mm. | 17° C. | 3°40′ | | |
| — | — | — | — | — | 3°39′ | 3°39′5 | — 175°.4 |
| — | — | — | — | — | 3°39′5 | | |
| — | — | — | — | — | 3°38′5 | | |
| 2 | 0.2354 „ | 19 „ | 302.8 mm. | 17° „ | 6°32′ | | |
| — | — | — | — | — | 6°31′ | 6°33′ | — 175°,5 |
| — | — | — | — | — | 6°35′ | | |
| 3 | 0.3381 „ | 19 „ | 302.8 mm. | 17° „ | 9°21′ | | |
| — | — | — | — | — | 9°20′ | 9°20′ | — 173°.3 |
| — | — | — | — | — | 9°19′ | | |

Une détermination du p. r. s. dans l'alcool à 97 p.ct. donna le résultat suivant.

| p | V | l | t | $\alpha_D$ | | $(\alpha)_D$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.2854 gr. | 19 c.c. | 302.8 mm. | 16° C. | 7°56′ | | |
| | | | | 7°53′ | 7°58′ | — 175°.3 |
| | | | | 8° 0′ | | |

---

## SELS DE CUPRÉINE.

Chlorhydrate basique. $C_{12}H_{22}Az_2O_2$, HCl + $H_2O$. Pour se sel, cristallisé sous forme d'aiguilles incolores je trouvai la même composition que M. Hesse.

0.4087 gr. perdirent 0.0200 gr. d'eau = 4.9 p.ct. par la dessiccation à 140° C. Calculé 4.9 p.ct.

La solubilité dans l'eau fut déterminée selon la méthode de M. Victor Meyer pour 16° C. 7.8512 gr. d'une solution saturée laissèrent après l'évaporation et la dessiccation à 130° C. 0.1370 gr. de résidu fixe. On déduit de ce résultat pour la solubilité du sel hydraté 1 : 53.5

La détermination du pouvoir rotatoire spécifique dans les solutions aqueuses et alcooliques donna les résultats suivants.

| N°. | Dissolvant. | p | V | l | t | $\alpha_D$ | | $(\alpha)_D$ du sel. | $(\alpha)_D$ de la base. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | eau | 0,1418 gr. | 25 c.c. | 302.8 m.m. | 17° C. | 2°43′ | | | |
| | — | — | — | — | — | 2°42′ | 2°42′5 | — 157°.1 | — 184°.7 |
| | — | — | — | — | — | 2°42′5 | | | |
| 2 | — | 0.2177 „ | 25 „ | — | — | 4° 4′ | | | |
| | — | — | — | — | — | 4° 5′ | 4° 5′ | — 154°.8 | — 182°.0 |
| | — | — | — | — | — | 4° 7′ | | | |
| 3 | alcool anhydre | 0.1801 „ | 19.42 „ | — | — | 4°44′5 | 4°46′ | — 169°.7 | — 199°.8 |
| | — | — | — | — | — | 4°47′5 | | | |
| 4 | — | 0.3127 „ | 22 „ | — | — | 7°11′ | | | |
| | — | — | — | — | — | 7°11′ | 7°12′ | — 167°.3 | — 196°.7 |
| | — | — | — | — | — | 7°14′ | | | |

Chlorhydrate neutre $C_{19}H_{22}Az_2O_2$. 2 HCl. Sel anhydre ou contenant deux molécules d'eau de cristallisation.

M. Hesse a décrit un sel anhydre et remarque que la combinaison est assez soluble dans l'eau mais peu soluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

Mes recherches m'ont montré l'existence de deux sels, dont l'un est anhydre et paraît sous la forme de cristaux durs à des températures situées au-dessus de 15° environ, tandisque l'autre, contenant 2 $H_2O$, s'obtient à des températures plus basses et se dépose souvent spontanément en hiver. Les cristaux de cette dernière combinaison sont très-volu-

mineux et appartiennent au système rhombique; ils semblent absorber beaucoup plus facilement que le sel anhydre la matière brunâtre provenant de la détérioration des composés cupréiques.

Une fois j'ai pu observer, qu'une cristallisation de sel anhydre, qui s'était deposée pendant le jour au mois de novembre 1887 sur les parois du vase, avait disparu pendant la nuit suivante et avait été remplacée par de gros cristaux de sel hydraté, ayant un aspect tout différent du sel anhydre et tapissant le fond du gobelet.

La détermination de l'eau de cristallisation fournit le résultat suivant.

0.9648 gr. du sel hydraté perdirent 0.0748 gr. d'eau = 8.3 p.ct. par la dessiccation à 140°. La formule à $2\,H_2O$ exige une teneur en eau de 8.6 p.ct. Après que le résidu eût été exposé à l'air libre pendant quelques jours il avait de nouveau absorbé 0.0498 gr, d'eau = 5.1 p.ct. Le sel à une molécule d'eau devrait contenir 4.5 pCt. de $H_2O$. Plus tard cependant l'augmentation monta à 6.9 pCt.; il semble ressortir de ces faits que le sel anhydre pulvérulent peut absorber la quantité totale de $2\,H_2O$ dans des circonstances favorables.

La détermination de la solubilité dans l'eau me fournit les résultats suivants.

1) t = 15° C. 4.2893 gr. d'une solution saturée donnèrent 0.6500 gr. de résidu séché à 140° C., d'où l'on calcule pour la solubilité du sel anhydre 1 : 5.60.

2). t = 16°. C. 9.2511 gr. d'une solution saturée donnèrent 1.3014 gr. de résidu séché à 140° C.; solubilité calculée 1 : 6.11.

Quant à la détermination du p. s. r. pour les solutions aqueuses, je l'ai exécutée en employant tantôt le sel anhydre, tantôt le sel hydraté et en outre en ajoutant des quantités variables d'acide chlorhydrique en excès, exprimés en c.c. de solution normale.

Voici le résultat de ces expériences.

| No. | p | V | l | t | $\alpha_D$ | | $(\alpha)_D$ du sel hydraté | $(\alpha)_D$ de la base |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | =0.2619 gr. de sel anhydre | 24 c.c. | 302.8 mm. | 17°C. | 7°.47′ | 7°.47′5 | —211°.0 | —283°.8 |
| — | =0.2866 de sel hydraté | — | — | — | 7°.48′ | | | |
| 2 | 0.5518 " | 22 | — | — | 16°.0 ′5 | 15°.59′ | —210°.6 | —282°.3 |
| — | " " | — | — | — | 15°.59′ | | | |
| — | " " | — | — | — | 15°.59′ | | | |
| 3 | 0.8906 " | 19 | — | — | 29°.14′5 | 29°.14′ | —206°.0 | —276°.2 |
| — | " " | — | — | — | 29°.14′ | | | |
| 4 | 1.7178 " | 20 | — | — | 52°. 6′ | 52°. 6′ | —200°.4 | —268.°6 |
| — | " " | — | — | — | 52°. 6′ | | | |
| 5 | 3.2829 " | 19 | — | — | 99°.58′5 | 90°.58′5 | —191.°1 | —256°.2 |
| — | " " | — | — | — | 99°.59′ | | | |
| 6 | 0.3968 gr. de sel hydraté | 19 c.c. | 302.8 mm. | 17° C. | 13°.20′ | 13°.20′ | —210°.8 | —282°.6 |
| — | 1 c.c. de HCl | — | — | — | 13°.20′ | | | |
| 7 | 0.3933 gr. " | 19 | — | — | 13°.10′ | 13°.10′5 | —210°.2 | —281°.7 |
| — | 2 c,c. " | — | — | — | 13°.10′5 | | | |
| — | " " | — | — | — | 13°.10′5 | | | |
| 8 | 0.4372 gr. " | 22 | — | — | 12°.21′ | 12°.21′ | —205°.5 | —276°.4 |
| — | 5 c.c. " | — | — | — | 12°.21′ | | | |
| 9 | 0.3962 gr. " | 19 | — | — | 12°.34′5 | 12°.34′5 | —199.°5 | —267°.8 |
| — | 10 c.c. " | — | — | — | 12°.33′5 | | | |
| — | " " | — | — | — | 12°.33′5 | | | |
| 10 | 0.4523 gr. " | 22 | — | — | 12°. 4′ | 12°. 4′5 | —194°.0 | —260°.9 |
| — | 20 c.c. " | — | — | — | 12°. 5′ | | | |

Bromhydrate basique $C_{19}H_{22}Az_2O_2$, $HBr + H_2O$. Ce sel cristallise comme le chlorhydrate basique sous forme d'aiguilles blanches.

Détermination d'eau de cristallisation. 1). 0.8664 gr. de sel perdirent 0.0384 gr. d'eau = 4.4 p.ct. par la dessiccation à 160° C. 2). 0.6956 gr. de sel perdirent 0.0298 gr. d'eau = 4.3 p.ct. par la dessiccation à 160° C. La formule exige une teneur en eau de 4.4 p.ct.

Comme le démontre le résultat de l'expérience suivante le sel est moins soluble dans l'eau que le chlorhydrate suivant.

6.7774 gr. d'une solution saturée à 16° C. laissèrent après l'évaporation et la dessiccation à 160° C. un résidu, pesant 0.0526 gr., d'où l'on déduit par le calcul une solubilité de 1 : 122.2.

Voici les résultats de la détermination du pouvoir rotatoire spécifique pour des solutions aqueuses et alcooliques.

| No. | Dissolvant | p | V | l | t | $\alpha_D$ | | $(\alpha)_D$ du sel | $(\alpha)_D$ de la base |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | eau | 0.1080 gr. | 22 c.c. | 302.8 mm. | 17° C. | 2°.12′ | 2°.10′ | — 145°.8 | — 192°.7 |
| — | — | — | — | — | — | 2°. 9′ | | | |
| — | — | — | — | — | — | 2°. 9′ | | | |
| — | — | — | — | — | — | 2°. 9′5 | | | |
| 2 | — | 0.2241 „ | 19 | — | — | 4°.28′ | 4°.28′ | — 144°.8 | — 191°.1 |
| — | — | — | — | — | — | 4°.28′ | | | |
| 3 | alcool anhydre | 0.2725 „ | — | — | — | 6°. 1′ | 6°. 3′ | — 139°.2 | — 183°.7 |
| — | — | — | — | — | — | 6°. 3′ | | | |
| — | — | — | — | — | — | 6°. 4′ | | | |
| 4 | — | 0.4218 „ | 25 | — | — | 6°.58′ | 7°. 1′ | — 137°.3 | — 181°.1 |
| — | — | — | — | — | — | 7°. 2′ | | | |
| — | — | — | — | — | — | 7°. 4′ | | | |

Bromhydrate neutre $C_{19}H_{22}Az_2O_2$, 2 HBr. Ce sel paraît selon la température sous la forme de sel anhydre ou en combinaison avec 2 molécules d'eau.

Détermination d'eau de cristallisation. 1.3496 gr. de sel perdirent 0.0983 gr. d'eau = 7.8 p.ct. par la dessication à 140° C. La formule à 2 $H_2O$ exige 7.0 p.ct.

Détermination de la solubilité. 6.8066 gr. d'une solution aqueuse saturée à 16° C. laissèrent, après l'évaporation et la dessiccation à 145° C., un résidu de 0.5072 gr., d'où l'on déduit pour la solubilité 1 : 12.52.

Le tableau suivant contient les résultats de la détermination du p. r. s. pour les solutions aqueuses. Les poids indiqués ont rapport au sel anhydre.

| No. | p | V | l | t | $\alpha_D$ | | $(\alpha)_D$ du sel | $(\alpha)_D$ de la base |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.3440 gr. | 22 c.c. | 302.8 mm. | 17° C. | 9°. 0′ | 8°.57′ | —189°.0 | —287°.7 |
| — | — | — | — | — | 8°.56′ | | | |
| — | — | — | — | — | 8°.56′ | | | |
| — | — | — | — | — | 8°.55′ | | | |
| 2 | 0.7178 „ | 24 | — | — | 16°.44′ | 16°.43′ | —184°.6 | —281°.0 |
| — | — | — | — | — | 16°.42′ | | | |
| — | — | — | — | — | 16°.42′ | | | |
| 3 | 1.5427 „ | 22 | — | — | 37°.59′5 | 37°.59′ | —176°.8 | —268°.6 |
| — | — | — | — | — | 37°.58′ | | | |

Iodhydrate basique. $C_{19}H_{22}Az_2O_2$. HI. Le sel examiné était anhydre. Son poids resta constant après le chauffage à 140°. 0.4545 gr. donnèrent 0.2394 gr. AgI, ce qui correspond à 28.4 p.ct. de I. La formule du sel anhydre exige une teneur en iode de 29.2 p.ct.

Détermination de la solubilité. 6.0228 gr. d'une solution aqueuse saturée à 16° C. laissèrent après l'évaporation et la dessiccation à 140° un résidu de 0.0550 gr., d'où l'on déduit pour la solubilité 1 : 106.6.

La détermination du p. r. s donna les résultats suivants:

| No. | Dissolvant | p | V | l | t | $\alpha_D$ | | $(\alpha)_D$ du sel | $(\alpha)_D$ de la base |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | eau | 0.2005 gr. | 25 c.c. | 302.8 mm. | 17° C. | 3°. 2′ | 3°. 4′ | —126°.3 | —178°.4 |
| — | — | — | — | — | — | 3°. 5′ | | | |
| — | — | — | — | — | — | 3°. 4′ | | | |
| — | — | — | — | — | — | 3°. 3′5 | | | |
| — | — | — | — | — | — | 3°. 5′ | | | |
| 2 | alcool anhydre | 0.2160 „ | 22 | — | — | 3°.46′ | 3°.49′ | —128°3. | —180°.9 |
| — | — | — | — | — | — | 3°.52′ | | | |
| — | — | — | — | — | — | 3°.48′ | | | |
| — | — | — | — | — | — | 3°.49′ | | | |

Iodhydrate neutre $C_{19}H_{22}Az_2O_2$, 2 HI. Sel combiné à 1 et à 2 $H_2O$.

J'obtins ce sel sous forme de cristaux mamelonnés de

couleur jaune-orangé et de prismes couleur orange-foncé d'un volume assez considérable.

0.6357 gr. du premier sel perdirent 0.0211 gr. ou 3.3 p.ct. d'eau par la dessiccation à 145° C. La formule du sel à 1 $H_2O$ exige 3.0 p.ct.

1.2854 gr. du second sel perdirent 0.092 gr. ou 7.2 p.ct. d'eau par la dessiccation à 150° C. La formule du sel à 2 $H_2O$ exige une teneur en eau de 6 p.ct. La différence entre la quantité d'eau trouvée et calculée s'explique par le fait que le sel employé était encore un peu humide. Détermination de la solubilité à 16° C. 10.700 grammes d'une solution aqueuse saturée donnèrent après l'évaporation et la dessiccation à 140° C. un résidu de 0.6494 gr. On déduit de ce résultat une solubilité de 1 : 15.

Voici les résultats de la détermination du p. r s. pour des solutions aqueuses.

| No. | p | V | l | t | $\alpha_D$ | | $(\alpha)_D$ du sel | $(\alpha)_D$ de la base |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.3759 gr. | 25 c.c. | 302.8 mm. | 17° C. | 6°.53′ | 6°.53′ | —151°.2 | —283°.2 |
| — | — | — | — | — | 6°.53′ | | | |
| — | — | — | — | — | 6°.53′5 | | | |
| 2 | 0.9879 „ | 22 | — | — | 20°. 5′ | 20°. 5′ | —147°.6 | —276°.4 |
| — | — | — | — | — | 20°. 5′ | | | |

Azotate basique $C_{19}H_{22}Az_2O_2$, $HNO_3 + 2\,H_2O$. Ce sel cristallise sous la forme d'aiguilles tenues blanches. Etant chauffé dans l'eau il se fond en formant une masse poisseuse. Si l'on refroidit une solution du sel concentré à chaud, il se dépose d'abord une masse amorphe jaunâtre qui après quelque temps se transforme en une masse cristalline blanche.

Détermination de l'eau de cristallisation. 0.5000 gr. du sel perdirent 0.0442 gr. ou 8,84 p.ct. d'eau par la dessiccation à 120° C. La formule du sel à 2 $H_2O$ exige une teneur d'eau de 8.8 p.ct.

Détermination de la solubilité. 12.525 gr. d'une solution aqueuse, saturée à 15° C. laissèrent après l'évaporation et la dessiccation à 110° C. un résidu de 0.1312, d'où l'on déduit pour la solubilité du sel hydraté 1 : 86.

Il ressort de cette expérience que M.M. Paul et Cownley ont tort en rangeant l'azotate basique de cupréine parmi les sels très-solubles [1]).

La détermination du p. r. s. des solutions aqueuses donna le résultat suivant:

| No. | p | V | l | t | $\alpha_D$ | | $(\alpha)_D$ du sel | $(\alpha)_D$ de la base |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.2485 gr. | 22 c.c. | 302.8 mm. | 17° C. | 4°.45′ | 4°.44′ | —138°.4 | —182°.5 |
| — | — | — | — | — | 4°.41′5 | | | |
| — | — | — | — | — | 4°.45′ | | | |
| — | — | — | — | — | 4°.43′5 | | | |

Azotate neutre. $C_{19}H_{22}Az_2O_2$, 2 $HNO_3$ + $H_2O$. J'obtins ce composé sous forme de beaux cristaux d'une teinte jaune-clair, qui, comme le chlorhydrate correspondant, peuvent acquérir un volume considérable. On le prépare aisément en ajoutant à l'alcaloïde la quantité requise d'acide azotique titré normal. D'abord la base s'y dissout avec un dégagement sensible de chaleur mais bientôt le sel se sépare sous forme de petits cristaux, qu'on purifie par la recristallisation dans l'eau chaude. Comme je l'ai déjà remarqué au début de ce mémoire, le sel ne supporte pas le chauffage à une température élévée. A 100° C. il se colore à la longue. Si l'on étale le sel trituré sur un verre à montre et qu'on le soumet à la température de 100° C. il brunit bientôt et prend une teinte de plus en plus foncée à mesure que la température s'élève; il finit par prendre une couleur noi-

1) Pharm. Journal Transactions [3]. XV. 402.

râtre. En traitant le résidu par l'eau, on obtient une solution d'un violet foncé et comme résidu insoluble une poudre noire violâtre; ce résidu se dissout à l'ébullition dans un mélange d'acide acétique glacial et d'alcool, d'où il se sépare à l'état microcristallin par l'évaporation à l'air libre. La décomposition décrite s'accomplit beaucoup plus vite dans des capsules plates et ouvertes que dans des tubes; elle est surtout très-facile à constater de 150°—160°. Je me propose de soumettre le produit de la décomposition à un examen approfondi.

Détermination de l'eau de cristallisation. 0.5314 gr. d'azotate perdirent 0.0217 gr. ou 4.1 p.ct. d'eau à 105°—110° C. La formule à 1 mol. de $H_2O$ exige 4.0 p.ct.

Que le sel ne contient pas plus d'une molécule d'eau, c'est ce qui me semble ressortir du fait que dans une expérience, où la température fut élevée jusqu'à 150°, la perte totale en poids, tant en eau qu'en acide azotique, ne dépassa pas les 6 p.ct.

Quant au degré de solubilité de ce sel remarquable dans l'eau, je n'ai pu le déterminer qu'avec une précision approximative, vu que l'évaporation de la solution mène toujours à un détérioration toujours croissante de la masse, qui se trahit, surtout dans le dernier état de la dessiccation à 100° par l'apparition d'une coloration de plus en plus foncée.

10.3340 gr. d'une solution saturée à 17° C. laissèrent par l'évaporation au bain-marie un résidu pesant 0.7570 gr. d'où l'on déduit une solubilité de 1 : 12.2.

Voici enfin les résultats des expériences sur le p. r. s. pour des solutions aqueuses de diverses concentrations:

| No. | p | V | l | t | $\alpha_D$ | | $(\alpha)_D$ du sel | $(\alpha)_D$ de la base |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.2437 gr. | 19 c.c. | 302.8 mm. | 17° C. | 7°.40′ | 7°.39′5 | — 179°.4 | — 289°.1 |
| — | — | — | — | — | 7°.39′ | | | |
| 2 | 0.5164 „ | 22 | — | — | 13°.47′ | 13°.46′ | — 193°.4 | — 283°.2 |
| — | — | — | — | — | 13°.45′5 | | | |
| — | — | — | — | — | 13°.44′5 | | | |
| 3 | 0.7248 „ | 19 | — | — | 21°.55′ | 21°.55′ | — 188°.9 | — 276°.7 |
| — | — | — | — | — | 21°.55′5 | | | |
| 4 | 0.9566 „ | 19 | — | — | 28°.57′ | 28°.57′ | — 189°.8 | — 278°.0 |
| — | — | — | — | — | 28°.57′ | | | |
| 5 | 1.2447 „ | 19 | — | — | 37°.24′ | 38°.36′ | — 188°.9 | — 276°.7 |
| — | — | — | — | — | 39°.27′ | | | |
| — | — | — | — | — | 37°.26′5 | | | |

Il semble ressortir de ce tableau qu'au-dessus et au-dessous d'une certaine concentration le sel a un p. r. s. égal et que celui-ci augmente ensuite dans les solutions plus diluées. Je n'ai pu examiner des liqueurs plus concentrées que celles de l'expérience n°. 5, puisqu'on arriverait à des solutions sursaturées, tendant à déposer du sel pendant la détermination du p. r. s.

Chlorate basique. $C_{19}H_{22}Az_2O_2 + HClO_3$. Le chlorate basique de cupréine est anhydre, comme je pouvais m'en assurer par le chauffage de diverses préparations à la température de 150° C. Il cristallise sous forme d'agrégats mamelonnés composés de fines aiguilles blanches. La solution du sel dans l'eau chaude prend à la longue une teinte brun-rouge et se fonce de plus en plus. En contraste avec les autres sels de cupréine que j'ai examinés, le chlorate basique ne montre aucune coloration jaune dans ses solutions diluées.

Détermination de la solubilité dans l'eau. 9.432 gr. d'une solution saturée à 140° laissèrent par l'évaporation et la dessiccation à 115° un résidu de 0.1936 gr., d'où l'on calcule une solubilité de 1 : 48.

Les résultats concernant le p. r. s. du sel en solution aqueuse sont les suivants.

| No. | p | V | l | t | $\alpha_D$ | | $(\alpha)_D$ du sel | $(\alpha)_D$ de la base |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.2272 gr. | 22 c.c. | 302.8 mm. | 17° C. | 4°.34′ | 4°.32′ | —144°.9 | —184°.4 |
| — | — | — | — | — | 4°.32′5 | | | |
| — | — | — | — | — | 4°.30′ | | | |

Chlorate neutre. $C_{19}H_{22}Az_2O_2$, $2\,HClO_3 + x\,H_2O$. Je préparai ce sel en décomposant le sulfate neutre de cupréine en solution aqueuse par la quantité équivalente de chlorate barytique. Après la séparation, par le filtre, du sulfate barytique, j'obtins une liqueur à peine colorée, qui, évaporée à l'air par couches minces laisse un résidu amorphe se transformant à la longue en une masse cristalline étoilée. L'évaporation d'un volume assez considérable de cette solution, d'abord au bain-marie et ensuite dans l'exsiccateur, pendant laquelle le liquide se fonçait de plus en plus, mena enfin à l'obtention d'une masse très épaisse, gommeuse, qui prit une structure cristalline distincte après quelques mois d'attente. Ces faits peuvent servir à démontrer la solubilité extrême du sel et la difficulté d'en déterminer le p. r. s.

Perchlorate basique. $C_{16}H_{22}Az_2O_2 + HClO_4 + 1^1/_2H_2O$ Quand on prépare ce sel en dissolvant la cupréine dans une solution qui n'est pas trop concentrée d'acide perchlorique, on voit se séparer pendant le refroidissement une masse huileuse jaune-citron; celle-ci se transforme peu à peu sous le liquide surjacent en un amas de petits cristaux blancs, qui se déposent plus facilement par la recristallisation dans l'eau chaude et acquièrent surtout une forme cristalline nettement accusée par l'évaporation spontanée de la solution.

Détermination de l'eau de cristallisation. 1) 1.4116 gr. de sel chauffés à 135° C. perdirent 0.0243 gr. d'eau = 5.7 p.ct. 2) 0.9455 gr. chauffés à la même température perdirent

0.600 gr. d'eau = 6.3 p.ct. 3) 0.6388 gr. chauffés à 135° C. perdirent 0.0404 gr. = 6.8 p.ct. d'eau.

Ces résultats concordants démontrent que le sel contient $1^1/_2$ molécules d'eau de cristallisation. La formule exige une teneur de 6.2 p.ct.

Perchloratre neutre. $C_{19}H_{22}Az_2O_2$, 2 $HClO_4$ + 2 $H_2O$. Ce sel fut préparé par double décomposition de quantités équivalentes de sulfate neutre de cupréine et de perchlorate barytique.

La liqueur, séparée du sulfate barytique par le filtre avait une couleur jaune-clair et fut concentrée au bain-marie, puis exposée à l'évaporation sous l'exsiccateur dans une capsule. Peu à peu il se forma au bord du liquide un réseau de cristaux fibreux, tandis que en même temps le fond de la capsule se couvrit d'une matière huileuse, représentant probablement un hydrate particulier. Quand on repoussait les cristaux dans le liquide, ils s'y dissolvaient facilement, ce qui peut étonner, puisqu'on serait tenté d'admettre, eu égard à la matière huileuse déposée, que la solution aqueuse surjacente devrait être saturée.

De ce que je viens de dire il résulte que les perchlorates de la cupréine sont beaucoup plus stables que les chlorates, phénomène qui se reproduit en général chez des sels analogues d'autres bases du quinquina.

Détermination de l'eau de cristallisation. 0.6776 gr. de sel chauffés à 135° perdirent 0.4640 gr. d'eau = 6.8 p.ct. La formule indiquée exige une teneur de 6.6 p.ct.

Sulfate basique. 2 ($C_{19}H_{22}Az_2O_2$), $H_2SO_4$ + 6 $H_2O$. M. Hesse détermina la composition de ce sel et trouva qu'il était peu soluble dans l'eau froide. Je ne pouvais obtenir le composé que sous forme de flocons très légers, qui se desséchaient sur le filtre en laissant une matière cohérente papyracée.

Le sulfate basique se dissout très mal dans l'alcool.

Détermination d'eau de cristallisation 0.4131 gr. chauffés à 140° C. perdirent 0.0549 gr. d'eau = 13.3 p.ct. La formule exige une teneur en eau de 13.8 p.ct.

Détermination de la solubilité. 1) 19.7622 gr. d'une solution aqueuse saturée à 17° C. laissèrent après l'évaporation au bien-marie et la dessiccation à 120° C. un résidu de 0.0208 gr., d'où l'on déduit une solubilité de 1 : 813. 2) 29.1600 gr. d'une solution aqueuse, saturée à 100° C. laissèrent de même un résidu sec de 0.1202 gr. Solubilité calculée 1 : 209.

Sulfate neutre $C_{19}H_{22}Az_2O_2$, $H_2SO_4 + 2\,H_2O$. M. Hesse décrit ce sel comme assez soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide et y a trouvé une molecule d'eau de cristallisation. Les résultats de mes expériences ne s'accordent pas, comme on le verra, avec ce dernier énoncé.

Détermination de l'eau de cristallisation. 1) 0.4387 gr. du sel chauffé à 120° perdirent 0.0098 gr. d'eau, puis chauffés à 140° 0.0356 gr. d'eau. Ce dernier chiffre correspond à 8.3 p.ct. 2) 1.2737 gr. du même sel furent chauffés à 145° C. et perdirent ainsi 0.0998 gr. d'eau, c'est à dire 7.8. p.ct. Cette quantité d'eau fut reprise en totalité par le résidu salin dans l'espace de quelques jours.

Le dosage de l'acide sulfurique donna les résultats suivants: 3). Le résidu obtenu de 0.4387 gr. de sel (expérience 1) donna 0.2332 gr. de $BaSO_4$ = 0.09826 gr. $H_2SO_4$ = 22·4 p.ct. 4). Le résidu de 1.2787 gr. de sel (expérience 2) donna 0.6763 gr. de $BaSO_4$ = 22.3 p.ct. de $H_2SO_4$.

Toutes ces données s'accordent avec la formule à 2 $H_2O$.

| | 1 | 2 | Calculé suivant la formule $C_{19}H_{22}Az_2O_2,H_2SO_4 + 2\,H_2O$ |
|---|---|---|---|
| $H_2SO_4$ | 22.4 | 22.3 | 22.1 |
| $H_2O$ | 8.3 | 7.8 | 8.1 |

Détermination de la solubilité dans l'eau. 1) 10.068 gr. d'une solution préparée en laissant de l'eau froide en contact

avec le sel pulvérisé pendant quelques heures à 17° C, donnèrent par l'évaporation et la dessiccation au bain-marie un résidu de sel cristallisé de 0.1473 gr. d'où l'on déduit pour la solubilité du sel à $2\,H_2O$ 1 : 70.1. 2) 10.898 gr. d'une solution saturée à 16° C. et préparée selon la méthode de M. Victor Meijer donna après l'évaporation et la dessiccation un résidu de 0.1473 gr., ce qui correspond à une solubilité du sel hydraté de 1 : 73.4. Cette dernière expérience mérite sans doute plus de confiance que la première.

Le tableau suivant contient les résultats des expériences sur le p. r. s. du sel en solution aqueuse.

| No. | p | V | l | t | $\alpha_D$ | | $(\alpha)_D$ du sel | $(\alpha)_D$ de la base |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.1765 gr. | 19.5 c.c. | 302.8 mm. | 17° C. | | 5°.32′5 | — 202°.4 | — 289°,9 |
| 2 | 0.2065 „ | 19.0 „ | — | 18° „ | 6°.35′5 | 6°.34′ | — 197°.1 | — 282°.3 |
| — | — | — | — | — | 6°.32′ | | | |
| 3 | 0.2110 „ | 19.0 „ | — | 19°.5 „ | 6°.37′ | 6°.37′ | — 196°.7 | — 281°.7 |
| — | — | — | — | — | 6°.37′ | | | |
| 4 | 0.2731 „ | 19.0 „ | — | 18° „ | 8°.37′ | 8°.37′ | — 197°.4 | — 282°.8 |
| — | — | — | — | — | 8°.37′5 | | | |
| 5 | 0.3047 „ | 19.5 „ | — | 16° „ | 9°.28′ | 9°.28′ | — 200°.1 | — 286°.6 |
| — | — | — | — | — | 9°.27′ | | | |
| — | — | — | — | — | 9°.26′ | | | |
| — | — | — | — | — | 9°.29′ | | | |
| — | — | — | — | — | 9°.28′ | | | |
| 6 | 0.3050 „ | 19.0 „ | — | 17° „ | 9°.40′ | 9°.40′ | — 199°.2 | — 285°.3 |
| — | — | — | — | — | 9°.40′ | | | |
| 7 | 0.4047 „ | 19.0 „ | — | 18° „ | 12°.44′ | 12°.45′ | — 197°.0 | — 282°.2 |
| — | — | — | — | — | 12°.46′ | | | |
| 8 | 0.5394 „ | 19.5 „ | — | 17° „ | 16°.26′ | 16°.26′ | — 196°.1 | — 280°.9 |
| — | — | — | — | — | 16°.26′ | | | |
| — | — | — | — | — | 16°.26′ | | | |

Il découle de ces expériences, que, comme d'ordinaire, le p. r. s. augmente à mesure que la concentration des solutions diminue.

Sulfate acide. $C_{19}H_{22}Az_2O_2$, $2\,H_2SO_4 + 3\,H_2O$. Quand on dissout le sel précédent dans un peu plus que la quantité calculée d'acide sulfurique en chauffant doucement le mélange et qu'on concentre la solution, on voit se déposer peu à peu après le refroidissement un sel cristallisé en forme d'aiguilles soyeuses, correspondant à la composition indiquée. Il se dissout très facilement dans l'eau, à un moindre degré dans l'alcool; au contraire un excès considérable d'acide sulfurique diminue la solubilité dans l'eau. La solution quelque peu diluée du sel pur se décompose assez vite par la chaleur et dépose par le refroidissement des cristaux du sel précédent.

Voyez les résultats que ce composé a donnés à l'analyse:

1) 0.5046 gr. de sel perdirent 0.0494 gr. d'eau par la dessiccation à 120° C.

2) 0.4162 gr. de sel donnèrent 0.3522 gr. de $BaSO_4$ correspondant à 0.1484 gr. de $H_2SO_4$.

| | Trouvé. | Calculé d'après la formule $C_{19}H_{22}Az_2O_2$, $2\,H_2SO_4 + 3\,H_2O$. |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 9.8 | 9.7 |
| $H_2SO_4$ | 35.7 | 35.0 |

Formiate basique. $C_{19}H_{22}Az_2O_2$, $CH_2O_2$. Le formiate basique se présente sous la forme d'aiguilles tenues blanches, peu solubles dans l'eau. Le sel est anhydre; à 140° C. on ne pouvait constater aucune perte en poids.

Détermination de la solubilité. 12.986 gr. d'une solution aqueuse, saturée à 16° C., donnèrent après l'évaporation à 100° C. un résidu de 0.1174 gr. d'où l'on déduit une solubilité de 1 : 110.

Une détermination du p. r. s. donna le résultat suivant:

| No. | p | V | l | t | $\alpha_D$ | | $(\alpha)_D$ du sel | $(\alpha)_D$ de la base |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.1057 gr. | 22 c.c. | 302.8mm. | 17° C. | 2°.22′5 | 2°.23′ | —163°.8 | —183°.0 |
| — | — | — | — | — | 2°.24′ | | | |
| — | — | — | — | — | 2°.23′ | | | |

Formiate neutre. $C_{19}H_{22}Az_2O_2$, $2\ CH_2O_2 + x\ H_2O$. En dissolvant le sel précédant dans un léger excès d'acide formique, on obtient un liquide qui après l'évaporation sous l'exsiccateur, laisse un résidu sirupeux où se montrent ça et là des traces de cristallisation. C'est probablement le formiate neutre.

Acétate basique. $C_{19}H_{22}Az_2O_2$, $C_2H_4O_2 + 2\ H_2O$. En chauffant la cupréine avec un peu moins d'acide acétique, que la quantité calculée, on obtient par le refroidissement un composé correspondant à la formule indiquée, pas très soluble dans l'eau et se cristallisant sous la forme d'aiguilles très déliées. Les solutions de se sel sont fort enclines à la sursaturation.

Détermination de l'eau de cristallisation. 1) 0.5974 gr. du sel chauffés à 140° perdirent 0.0496 gr. d'eau = 8.3 p.ct. 2) 0,9276 gr. chauffés à 140° perdirent 0.0706 gr. d'eau = 7.6 p.ct.

La formule à $2\ H_2O$ exige 8.8 p.ct. d'eau. Le fait que le sel séché se redissout en totalité dans l'eau, fournit la preuve qu'à la température de 140°, il n'a pas perdu d'acide acétique.

Détermination de la solubilité dans l'eau. 1) 7.912 gr. d'une solution saturée à 17° C. donnèrent après l'évaporation et la dessiccation à 130° C. un résidu de 0.0760 gr. d'où l'on déduit une solubilité de 1 : 85. 2) 10.294 gr. d'une solution saturée à 100° laissèrent de même un résidu de 0.5214 gr., ce qui correspond à une solubilité de 1 : 17.

Acétate neutre. $C_{19}H_{22}Az_2O_2$, $2\ C_2H_4O_2 + x\ H_2O$. En dissolvant le sel précédent dans la quantité requise d'acide acétique et faisant évaporer la liqueur à l'air libre on obtient à la fin un vernis transparent qui probablement représente le sel neutre.

Oxalate basique. $2\ (C_{19}H_{22}Az_2O_2)$, $C_2H_2O_4 + 2\ H_2O$. M.M. Paul et Cownley décrivent ce sel et font mention du fait que la solution évaporée donne un vernis, parsemé de cristaux. Il est vrai que quand on prépare le sel par la

double décomposition de l'oxalate ammonique et du chlorhydrate ou nitrate de cupréine en solution concentrée, l'on observe d'abord la séparation de gouttelettes huileuses, qui se rassemblent peu à peu au fond du vase pour former une masse visqueuse et résineuse de couleur jaune-citron; celle-ci cependant se transforme peu à peu et en totalité en une masse cristalline blanche. Si l'on redissont celle-ci dans l'eau bouillante ou si dans l'expérience décrite les solutions ont une concentration telle qu'il ne peut se déposer que très peu de sel, il se sépare des cristaux définis incolores. Ces solutions aqueuses montrent souvent à un haut degré le phénomène de la sursaturation.

Détermination de l'eau de cristallisation. 0.4788 gr. du sel perdirent par la dessiccation à 130° C. 0.0268 gr. d'eau = 5.6 p.ct. La formule exige de même une teneur de 5.6 p.ct.

Détermination de la solubilité dans l'eau. 22.527 gr. d'une solution saturée à 18° C. laissèrent après l'évaporation et la dessiccation à 140° C. un résidu de 0.0511 gr. d'où l'on déduit une solubilité de 1 : 407.

Oxalate neutre. $C_{19}H_{22}Az_2O_2$, $C_2H_2O_4 + x\,H_2O$. Si l'on dissout à une douce chaleur une molécule de cupréine dans une solution concentrée d'une molécule d'acide oxalique, on obtient un liquide sirupeux qui, à une température plus élevée, dépose soudain une grande quantité d'un sel blanc, c'est à dire de sel basique. Quand on fait entrer la masse en solution en ajoutaut de l'eau et en chauffant doucement, on voit paraître après le refroidissement des cristaux très nets d'oxalate basique. La liqueur décantée continue à offrir ce phénomène jusqu'à ce qu'il reste enfin un liquide visqueux qui en se desséchant forme une masse amorphe gommeuse, qui peut-être représente un quadroxalate. Il ressort de ces expériences que l'oxalate neutre de cupréine est en tout cas un sel très peu stable en solution aqueuse.

Tartrate basique. $2\,(C_{19}H_{22}Az_2O_2)$, $C_4H_6O_6 + 2\,H_2O$. Ce composé se sépare à l'état cristallin quand on ajoute un

tartrate alcalin neutre à une solution chaude passablement diluée du chlorhydrate ou nitrate basique de cupréine. Il se présente sous l'aspect d'aiguilles blanches.

M. Hesse, qui a déjà décrit le sel, trouva la composition conforme à la formule indiquée. Mes résultats furent les suivants:

1) 0.6233 gr. de tartrate, chauffés à 140° C. perdirent 0.0289 gr. d'eau = 4.6 p.ct. 2) 0.8984 gr. de tartrate perdirent de même 0.0418 gr. d'eau = 4.6 p.ct. La formule exige une teneur en eau de 4.4 p.ct. Cette quantité fut reprise par le résidu salin peu à peu par l'exposition à l'air.

Comme l'ont déjà remarqué M.M. Paul et Cownley le sel est un peu plus soluble dans l'eau que le tartrate correspondant de la quinine et de la cinchonidine. Cela ressort clairement de l'expérience suivante.

10.1390 gr. d'une solution saturée à 16°. laissèrent après l'évaporation et la dessiccation à 150° C. un résidu de 0.0017 gr. d'où l'on calcule une solubilité de 1 : 571.

Tartrate neutre. $C_{19}H_{22}Az_2O_2$, $C_4H_6O_6 + x\,H_2O$. Jusqu'ici je n'ai pas réussi à obtenir ce composé en cristaux.

Quand on ajoute à une solution chaude d'une molécule d'acide tartrique une molécule de cupréine, on n'obtient pas de liquide homogène même après une chauffage prolongé; il se forme une certaine quantité de tartrate basique presque insoluble et il reste une liqueur acide, qui par l'évaporation ménagée laisse un résidu amorphe, où se présentent ça et là quelques cristaux, probablement de tartrate acide.

Tartrate acide. $C_{19}H_{22}Az_2O_2$, $2\,C_4H_6O_6 + H_2O$. Dans une expérience je chauffai 1 molécule de cupréine avec une solution aqueuse concentrée de 4 molécules d'acide tartrique. Peu à peu il en résulta une liqueur limpide, qui évaporée, sous l'exsiccateur dans un vase à ouverture étroite, déposa des cristaux incolores assez volumineux. Ceux-ci se décomposaient immédiatement par le contact avec l'eau chaude en formant du tartrate basique.

0.4847 gr. du sel primitif perdirent 0.0120 gr. d'eau = 2.5 p.ct par la dessiccation à 135° C. Le résidu chauffé avec 'eau bouillante fut titré avec une liqueur alcaline 0.885 × normale. J'employai 2.5 c.c. de ce réactif pour amener une réaction neutre. De ces chiffres on calcule pour la quantité d'acide tartrique libre formée par décomposition du sel acide ($^3/_4$ de la quantité totale) 0.1549 gr. = 34.3 p.ct.

La formule indiquée exige une teneur de 2.9 p.ct. d'eau et de 35.8 p.ct. d'acide tartique libre. La discordance entre les chiffres trouvés et calculés pour l'acide tartrique s'explique par la quantité restreinte de sel employé dans l'analyse.

Chloroplatinate neutre. $C_{19}H_{22}Az_2O_2, H_2PtCl_6+H_2O$. M. Hesse trouva dans un sel qu'il avait préparé, 2.28 p.ct. d'eau de cristallisation, quantité correspondant à 1 molécule d'eau. Le composé obtenu par moi en décomposant une solution de chlorhydrate neutre par l'acide chloroplatinique contenait de même une molécule d'eau, comme cela ressort du résultat suivant:

0.9461 gr. de chloroplatinate séché à l'air perdirent 0.0127 gr. d'eau = 2.3 p.ct. La formule exige une teneur en eau de 2.44 p.ct.

Il semble cependant que le composé se forme quelquefois à l'état anhydre. En effet une fois je constatai dans un produit obtenu par précipitation sur 0.5727 gr. de matière une perte en poids par la dessiccation à 150° C. de 0.0028 gr., c'est à dire de $^1/_2$ p.ct. d'eau.

---

Quand on compare les résultats obtenus dans la détermination du p. r. s. des sels de cupréine dans ses solutions aqueuses et dans des conditions analogues de concentration on remarque le même phénomène, sur lequel j'ai déjà fixé l'attention lors de mes recherches antérieures, c'est à dire,

que l'alcaloïde examiné a un pouvoir rotatoire spécifique différent dans les sels basiques et les sels neutres et que e p. r. s. de l'alcaloïde est sensiblement le même pour chaque série de sels. On se convainct en outre que le p. r. s. dans les sels basiques est toujours de beaucoup inférieur à celui que montre la base dans les sels neutres.

Ce que j'ai demontré clairement dans mes études sur l'apocinchonine et l'hydrochlorapocinchonine [1]), se retrouve donc ici dans la cupréine. Cela ressort clairement du tableau suivant où j'ai inscrit les p. r. s. pour des solutions aqueuses de concentrations à peu près égales.

| Noms des acides auxquels est combiné l'alcaloïde. | P. R. S. de l'alcaloïde dans les solutions des sels basiques. | P. R. S. de l'alcaloïde dans les solutions des sels neutres. |
|---|---|---|
| Acide chlorhydrique . | — 182°.0 | — 282°.6 |
| „ bromhydrique . | — 191°.1 | — 287°.7 |
| „ jodhydrique. . . | — 178°.1 | — 283°.2 |
| „ azotique. . . . . | — 182°.5 | — 289°.1 |
| „ chlorique. . . . . | — 184°.4 | — |
| „ sulfurique. . . . . | — | — 289°.9 |
| „ formique . . . . . | — 188°.0 | — |

Probablement les maxima du p. r. s., qu'on observe en ajoutant un excès toujours croissant d'acide à une molécule d'alcaloïde dans le même volume de liquide, montreront encore une concordance plus parfaite que les chiffres paraissant dans la dernière colonne.

En tout cas le résultat obtenu dans ces recherches me renforce dans mon opinion que la détermination du p. r. s. puisse fournir un moyen de connaître le caractère chimique des alcaloïdes et décider, si ces corps sont monoacides, diacides ou polyacides.

1) Verslagen en Mededeelingen der Kon. Akad. v. Wetensch. Deel XVIII, bl. 1 en vervolg. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas· T. I p. 173 et suiv.

**Sur l'action de l'hypobromite de potassium sur les amides,**

PAR M.M. S. HOOGEWERFF ET W. A. VAN DORP.

---

## 2e MÉMOIRE.

### Introduction.

Nous allons donner dans ces pages les résultats de quelques expériences exécutées depuis la publication de notre premier mémoire sur ce sujet [1]).

---

1) Ce Recueil VI, p. 373.

Nous avions attribué dans notre premier mémoire au sel d'argent de la sulfophénylbromamide la formule $C_6H_5 . SO_2 . AzAgBr + H_2O$. De nouvelles recherches ont confirmé cette formule pour le sel séché à l'air.

I. 0.3125 grm. donnèrent 0.1441 gr. AgBr et 0.0103 gr. Ag en chauffant le sel avec de l'acide azotique fumant à 275° pendant trois heures. L'eau-mère du bromure d'argent donna 0.2049 gr. $BaSO_4$.

II. 0.3386 gr. donnèrent 0.1564 gr. AgBr et 0.0122 gr. Ag en chauffant le sel comme dans l'analyse précédente mais en y ajoutant de l'azotate d'argent.

III. 0.4572 gr. donnèrent 0.0929 gr. $H_2O$ et 0.3367 gr. $CO_2$.

| Calculé pour $C_6H_5 . SO_2 . AzAgBr + H_2O$ | | | Trouvé. I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 20.— | | — | — | 20.1 |
| H | 1.9 | | — | — | 2.3 |
| S | 8.9 | | 9.— | — | — |
| Ag | 29.9 | 52.— | 51.9 | — | — |
| Br | 22.1 | | | 22.3 | — |

Le sel se décompose déjà à environ 60° avec détonation, quand on le place dans l'étuve. Dans le vide sur de l'acide sulfurique il diminue en

Nous avons préparé la tétrabromdiamide de l'acide métaphényldisulfonique $(C_6H_4.(SO_2.AzBr_2)_2$ et la monobromamide de l'acide quinoléine-orthosulfonique $C_9H_6Az.SO_2.AzHBr$ ainsi que quelques sels. Il est à remarquer que, tandis que les monobromamides des acides sulfoniques, dont le radical a des propriétés négatives, semblent être instables en formant des dibromamides par réaction bimoléculaire, on obtient, de ces acides sulfoniques, des monobromamides très-stables quand le radical devient positif.

Nous avons étudié de même les bromamides de l'acide benzoïque et des trois acides mononitrobenzoïques. Nous avons pu constater, que la présence du groupe nitro confère aux sels de la bromamide un plus grand degré de stabilité en solution alcaline. En outre les sels de potassium des bromamides méta- et paranitrobenzoïques [1]) peuvent être isolés facilement, tandis que le sel correspondant de la bromamide benzoïque se décompose à la température moyenne. Nous avions présumé en général cette différence de stabilité pour l'introduction de groupes négatifs dans les acides à groupe carboxyle [2]).

De nouvelles expériences sont nécessaires pour décider si cette règle se retrouve dans les autres séries. Remarquons, qu'elle semble découler, du moins en ce qui concerne la

---

poids; après avoir perdu une partie de son eau de cristallisation cette diminution s'opère si lentement, que nous avons dû renoncer à notre intention de préparer le sel anhydre.

Nous aurions voulu nous servir de celui-ci pour préparer des éthers, que nous avons en vain essayé d'obtenir en chauffant les sels de potassium et de sodium anhydres avec des iodures d'alkyles à diverses températures; nous n'avons pu isoler, des produits de la réaction, que de l'amide régénérée.

Le sel de potassium de la sulfophénylbromamide transforme le phénol en tribromophénol et en tribromophénate de brome, il oxyde les alcools mono- et polyatomiques tels que l'alcool ordinaire, le glycol, la glycérine. Dans ces réactions la bromamide est transformée en amide.

1) Le sel de potassium de la bromamide orthonitrobenzoïque se dépose souvent à l'état huileux; nous n'avons pas encore pu le purifier suffisamment.

2) l. c.

décomposition en solution alcaline, de quelques considérations théoriques communiquées dans notre premier mémoire. Nous y avons interprété la transformatiou des bromamides en amines en admettant qu'en premier lieu le brome et le groupe R dans le sel

$$\begin{array}{c} K - Az - Br \\ | \\ O = C - R \end{array}$$

changent de place; le corps

$$\begin{array}{c} K - Az - R \\ | \\ O = C - Br, \end{array}$$

qui est formé, est instable, il perd du bromure de potassium avec formation de l'isocyanate $R - Az = C = O$, etc. Cette transposition moléculaire de R et Br est due surtout à la stabilité peu considérable de la combinaison de l'azote avec l'atome halogène et à l'attraction par l'azote de groupes moins négatifs que celui-ci. Dans les sels des bromamides en question il y a pour cette raison une tendance à échanger le brome contre le groupe R. Or en liant à celui-ci des atomes ou des groupes d'atomes négatifs, il deviendra plus négatif lui-même et la transformation de

$$\begin{array}{c} K - Az - Br \\ | \\ O = C - R \end{array} \quad \text{en} \quad \begin{array}{c} K - Az - R \\ | \\ O = C - Br \end{array}$$

aura lieu moins facilement.

Observons qu'on connaît nombre de combinaisons contenant du chlore, du brome, le groupe hydroxyle ou le groupe nitroso unis à l'azote, qui peuvent subir une transposition moléculaire. Nous avons déjà cité dans notre premier mémoire deux exemples, le chlorure de la diphénylacétoxime et la diisopropylacétoxime. Les travaux de M. Beckmann [1]) ont fait connaître plusieurs oximes, qui se comportent de

---

1) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. T. 20, p. 1507 et 2580. — Voir aussi P. Wegerhoff, l. c. T. 21. p. 2355. V. Peckmann et Wehsarg, l. c. T. 21, p. 2989.

la même manière. Signalons ensuite la transformation par migration moléculaire des nitrosamines en bases nitrosées [1]), du chlorure $CH_3 . CO . AzCl . C_6H_5$ en parachloracétanilide [2]), du pseudochlorocarbostyrile en parachlorocarbostyrile [3]), du carbonylchloramidophénol $CO\begin{matrix}/^{AzCl}\backslash \\ __O__\end{matrix}C_6H_4$ en carbonylamidochlorphénol [4]). Nous serons bientôt en mesure d'ajouter d'autres exemples, que nous a fournis l'étude de la bromamide de l'acide succinphénylamique $\begin{matrix} CH_2 - CO - AzH . C_6H_5 \\ | \\ CH_2 - CO - AzHBr \end{matrix}$.

Ces transpositions ont lieu en général à des températures relativement basses. Au sein d'une solution elles s'effectuent en partie à la température ordinaire; parfois on doit chauffer le liquide. Si la réaction a lieu en chauffant le corps lui-même, il suffit d'ordinaire de le porter à quelques degrés au-delà de son point de fusion; parmi les exemples cités il n'y a que le chlorure $CH_3 . CO . AzCl . C_6H_5$ qu'il faille chauffer environ à 80° degrés au-dessus de son point de fusion pour que la réaction ait lieu.

Plusieurs auteurs ont déjà fixé l'attention sur ce point, que l'on doit admettre l'existence de forces agissant entre les atomes non liés directement dans la même molécule suivant nos formules modernes. Outre les transpositions nommées on doit attribuer, à ce qu'il nous parait, à l'ensemble de ces forces des phénomènes, que nos théories ne sauraient expliquer, entre autres ceux de la tautomérie [5]).

Ce n'est pas ici le lieu de discuter ce point amplement; qu'il nous soit permis d'éclaircir notre opinion en quelques

---

1) O. Fischer et E. Hepp. l. c. T. 19, p. 2991. T. 20, p. 1247 et p. 2471.

2) Bender, l. c. T. 19, p. 2272.

3) Einhorn et Lauch, Ann. der Chem. T. 243, p. 342.

4) Jacoby, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 37, p. 38. Les dérivés chlorés du carbonylamidophénol, dont le chlore se trouve dans le noyau phénylique, donnent lieu à la même transposition que le carbonylamidophénol lui-même.

5) Laar, Ber. d. Deutschen Chem. Ges. T. 18, p. 648 et T. 19, p. 730.

mots par un exemple. On peut donner à l'éther acétylacétique l'une des deux formules

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} CH_3 - C = O \\ | \\ C_2H_5OOC - C{<}^{H}_{H} \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{c} CH_3 - C - (OH) \\ \| \\ C_2H_5OOC - C - H \end{array}$$

et M. Laar le range parmi les corps tautomères. Or il nous semble qu'à la suite des attractions excercées (voir formule I) sur l'atome d'oxygène du groupe carbonyle et sur l'un des atomes d'hydrogène du groupe méthylène ces atomes s'approcheront et s'influenceront mutuellement; on obtient un composé intermédiaire, qui dans ses réactions se comportera comme ayant, tantôt l'une, tantôt l'autre, des deux formules.

Nos recherches sur les bromamides nitrobenzoïques nous ont fait connaître en outre des corps, dont l'étude n'est pas encore terminée et que nous envisageons comme des produits intermédiaires dans la réaction, qui fournit les amines par décomposition des bromamides en solution alcaline. Il nous semble probable, qu'ils représentent les sels d'acides nitrophénylcarbamiques, dont on ne connaît jusqu'ici que les éthers. Ils perdent aisément leur groupe carboxyle avec formation de la nitraniline correspondante:

$$C_6H_4{<}^{AzO_2}_{AzH} - COOK + H_2O = C_6H_4{<}^{AzO_2}_{AzH_2} + KHCO_3.$$

---

### Tétrabromdiamide de l'acide métaphényldisulfonique $C_6H_4(SO_2AzBr_2)_2$.

Le sel de potassium de l'acide métaphényldisulfonique fut préparé suivant le procédé de M. Heinzelmann [1]). Pour transformer ce sel en diamide on le traita (1 mol.) dans le

1) Ann. der Chem. T. 188, p. 159.

bain-marie avec du pentachlorure de phosphore (2 mol.) et l'on ajouta le produit de la réaction à de l'ammoniaque aqueuse concentrée. On chassa ensuite en chauffant l'excès d'ammoniaque et on recristallisa dans de l'eau la diamide, qui se déposa par le refroidissement.

Quand on traite la diamide (1 mol.) avec de l'hypobromite de potassium (2 mol.) en solution alcaline elle se dissout; la réaction suivante a lieu:

$$C_6H_4\begin{matrix}SO_2 . AzH_2\\SO_2 . AzH_2\end{matrix} + 2\ KOBr = 2\ H_2O + C_6H_4\begin{matrix}SO_2 . AzKBr\\SO_2 . AzKBr\end{matrix}$$

Nous n'avons cependant pu réussir à précipiter le sel de potassium en ajoutant au liquide un excès de potasse, comme nous l'avons fait pour le sel de potassium de la phénylsulfobromamide [1]).

En ajoutant de l'acide acétique au liquide, qui contient le sel de la dibromdiamide, on obtient un précipité jaunâtre. Ce précipité n'est cependant pas la dibromdiamide libre, ni la tétrabromdiamide formée suivant l'équation [2]):

$$2\ C_6H_4\begin{matrix}SO_2 . AzHBr\\SO_2 , AzHBr\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}SO_2 . AzBr_2\\SO_2 . AzBr_2\end{matrix} + C_6H_4\begin{matrix}SO_2 . AzH_2\\SO_2 . AzH_2\end{matrix}$$

mais une combinaison de celle-ci avec du bromure de potassium et de l'acide bromhydrique. La précipitation presque instantanée de ce sel double indique, que la réaction représentée par l'équation ci-dessus a lieu au sein du liquide [3]). Nous avons obtenu le meilleur rendement de ce sel (4 gr.) en employant sur 4 gr. (1 mol.) de diamide 12 gr. (7 mol.)

---

1) Ce Recueil VI, p. 373.

2) l. c

3) Nous tenons à corriger ici une erreur, qui s'est glissée dans notre premier mémoire (p. 381). Nous avons dit (l. c.) que d'une solution aqueuse de $C_6H_5 . SO_2 . AzKBr$ l'acide acétique précipite l'amide monobromée, qui aussitôt se transformerait en un mélange d'amide et d'amide dibromée. D'après de nouvelles observations il nous semble que dans ce cas aussi la transformation a lieu à l'état dissous, l'acide acétique précipitant d'abord de l'amide dibromée, souvent à l'état huileux mais se figeant bientôt. L'amide se dépose seulement par le repos.

de potasse et 7.8 gr. (3 mol.) de brome, dissout dans 80 gr. d'eau. Nous décrivons plus loin les expériences faites pour éclaircir la nature de ce singulier composé. Pour en préparer la tétrabromdiamide on ajoute au sel finement pulverisé une solution étendue d'azotate d'argent tant qu'une formation de bromure d'argent a lieu, en ayant soin de bien secouer et en chauffant doucement dans le bain-marie. On filtre et on sépare la tétrabromdiamide du bromure d'argent par de l'acide acétique glacial. En ajoutant au liquide de l'eau, la bromamide se sépare sous la forme d'aiguilles jaunes, que l'on recristallise dans de l'acide acétique.

Pour l'analyse la bromamide fut séchée sur de l'acide sulfurique.

I. 0.2747 gr. donnèrent 0.0261 gr. $H_2O$ et 0.1295 gr. $CO_2$.
II. 0.3457 [1]) „ „ 0.2937 gr. $BaSO_4$..
III. 0.6675 „ „ $27^1/_2$ c.c. d'azote à $4^1/_2$° et sous une pression de 760 m.m.
IV. 0.2027 „ „ 0.2687 gr. AgBr et 0.0037 gr. Ag.

| Calculé pour $C_6H_4\begin{matrix}SO_2 . AzBr_2\\SO_2 . AzBr_2\end{matrix}$ | | Trouvé. I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 13.1 | 12.9 | — | — | — |
| H | 0.7 | 1.1 | — | — | — |
| S | 11.6 | — | 11.7 | — | — |
| Az | 5.1 | — | — | 5.1 | — |
| Br | 57.9 | — | — | — | 57.8 |

La teneur en brome peut autre aussi être déterminée par analyse volumétrique de la manière décrite dans notre premier mémoire sur les bromamides. Qu'il nous soit permis de rappeler, qu'on dissout à cet effet la bromamide dans une lessive étendue de potasse; on ajoute à cette solution de l'iodure de potassium et on acidule avec de l'acide

1) Les dosages en poids du brome et du soufre communiqués dans ce mémoire ont été faits à une exception près (voir p. 183) d'après la méthode de M. Carius.

chlorhydrique étendu. L'amide bromée est transformée en amide avec formation d'iode libre; on dose celui-ci à l'aide d'une solution titrée d'hyposulfite de sodium. On trouva de cette manière dans le corps en question 57.9 % de brome.

Les aiguilles jaunes de la tétrabromdiamide de l'acide métaphényldisulfonique se décomposent déjà lentement à 95°; chauffées en tube capillaire elles se fondent à 147°—150° en développant un gaz, tandis que des vapeurs rutilantes sont déjà visibles auparavant.

La solution de la tétrabromdiamide dans de l'acide acétique est décomposée par de l'acide bromhydrique aqueux. Quand on chauffe il se dégage du brome; le liquide dépose par le refroidissement de la phényldisulfodiamide.

La tétrabromdiamide se dissout dans une lessive de potasse; sans doute la réaction est analogue à celle qui a lieu lorsqu'on introduit la dibromamide de l'acide phénylsulfonique dans un alcali caustique [1]). Elle peut être représentée par l'équation

$$C_6H_4\begin{matrix}SO_2 . AzBr_2\\SO_2 . AzBr_2\end{matrix}+4KHO=C_6H_4\begin{matrix}SO_2 . AzKBr\\SO_2 . AzKBr\end{matrix}+2H_2O+2KBrO.$$

Cette solution est assez stable; quand on la fait bouillir pendant quelque temps après addition d'un excès de potasse, elle contient encore une quantité assez considérable du sel de potassium de la dibromdiamide; la stabilité est cependant loin d'atteindre celle du sel de potassium de la sulfophénylmonobromamide.

Nous avons déjà fait mention du sel double de tétrabromdiamide, de bromure de potassium et d'acide bromhydrique, qui se sépare quand on ajoute de l'acide acétique à une solution d'amide métaphényldisulfonique dans de l'hypobromite de potassium contenant un excès d'alcali. Pour purifier le corps nous l'avons recristallisé (quoique non sans perte) dans de l'acide acétique glacial. On l'obtient sous la forme de tablettes hexagones, de couleur jaune-

1) l. c.

rougeâtre ou rouge. Pour l'analyse elles furent séchées à 95°—100°. Le sel fut analysé à diverses reprises; on trouve sous A la moyenne des chiffres, que nous avons obtenus.

| | Calculé pour $2C_6H_4(SO_2AzBr_2)_2+KBr+HBr$(I) | Trouvé A | B | C | Calculé pour $2C_6H_4(SO_2AzBr_2)_2+KBr+Br$. |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 11.1 | 10.9 | 10.8 | — | 11.1 |
| H | 0.7 | 0.9 | 0.9 | — | 0.6 |
| S | 9.8 | 9.4 | — | — | 9.8 |
| Az | 4.3 | 4.1 | — | — | 4.3 |
| Br | 61.3 | 61.8 | 61.6 | 62.— | 61.3 |
| K | 3.— | 2.9 | 2.9 | — | 3.— |

Nous avons longtemps attribué à ce sel la formule

$$2\,C_6H_4(SO_2\,.\,AzBr_2)_2 + KBr + Br\ (II)$$

ou bien

$$2\,C_6H_4(SO_2\,.\,AzBr_2)_2 + KBr + Br_2\ (III).$$

Il nous semblait être une combinaison moléculaire de tétrabromdiamide, de bromure de potassium et de brome; en effet, quand on chauffe sa solution dans de l'acide acétique, il se dégage du brome, on peut précipiter ensuite de la tétrabromdiamide par de l'eau. Rappelons que M. Hofmann [1]) décrit un dérivé de l'acétbromamide, auquel il attribue la formule $CH_3\,.\,CO\,.\,AzNaBr + Br_2 + H_2O$ (ou peut-être $CH_3.CO\,.\,AzBr_2 + NaBr + H_2O$). Pour examiner notre hypothèse, nous avons ajouté à une solution de la tétrabromdiamide (2 mol.) dans de l'acide acétique glacial du bromure de potassium (1 mol.) et du brome (1 mol.), dissouts dans le moins d'eau possible. Le sel, qui se sépare, fut dissout dans l'eau-mère en chauffant; par le refroidissement nous obtinmes des tablettes rouges identiques à celles, que nous avons décrites. Nous donnons sous B la moyenne des chiffres obtenus en analysant cc sel, qui fut préparé plusieurs fois.

Plustard seulement nous avons trouvé, que l'addition du brome est superflue; quand on ajoute une solution con-

1) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. T. 15. p. 415.

centrée aqueuse de bromure de potassium à de la tétrabromdiamide, dissoute dans de l'acide acétique glacial, le sel rouge se sépare. L'analyse C se rapporte à un sel préparé de cette manière. En ajoutant à 2 mol. de la tétrabromdiamide 2 mol. de bromure de potassium le rendement est au moins égal à celui, que l'on obtient avec 1 mol. de bromure de potassium et 1 mol. de brome.

Il nous semble plus probable d'après ces expériences, que la formule (II) ou (III) ne correspond pas à la composition du sel, auquel on devra attribuer la formule (I). Celle-ci est d'accord avec les données analytiques et avec les observations, que nous venons de communiquer. La formation du sel en ajoutant du bromure de potassium à la tétrabromdiamide s'explique par la décomposition partielle du premier par de l'acide acétique. On se rend compte de la formation de brome, qui a lieu quand on chauffe le sel rouge avec de l'acide acétique, quand on se rappelle l'observation déjà communiquée p. 180, que la solution de la tétrabromdiamide dans de l'acide acétique dégage du brome, quand on la chauffe avec quelques gouttes d'acide bromhydrique. Ajoutons cependant que ce dégagement de brome rend possible la formation d'un sel de la formule (II) ou (III) en ajoutant du bromure de potassium à de la tétrabromdiamide dissoute dans de l'acide acétique.

Nous avons aussi dosé à plusieurs reprises la partie du brome dans le sel rouge, qui agit sur l'acide iodhydrique. Nous avons trouvé 50.3—51.3 % de brome actif, tandis que la formule (I) exige 49.— %, quand la réaction a lieu suivant les équations:

$$\left[2\,C_6H_4\begin{matrix}SO_2\,.\,AzBr_2\\SO_2\,.\,AzBr_2\end{matrix} + KBr + HBr\right] + 9\,KHO = 2\,KBr +$$
$$+ 5\,H_2O + 4\,KOBr + 2\,C_6H_4\begin{matrix}SO_2\,.\,AzKBr\\SO_2\,.\,AzKBr\end{matrix}.$$

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}SO_2\,.\,AzKBr\\SO_2\,.\,AzKBr\end{matrix} + 4\,KOBr + 16\,HI = 8\,I_2 + 4\,H_2O +$$
$$+ 8\,KBr + 2\,C_6H_4\begin{matrix}SO_2\,.\,AzH_2\\SO_2\,.\,AzH_2\end{matrix}.$$

La formule (II) exige 55.2 % et (III) 57.8 % de brome actif.

Comme nous l'avons déjà dit p. 179, le sel double rouge est décomposé par une solution étendue d'azotate d'argent. Cette décomposition est presque quantitative; elle a lieu suivant l'équation:

$$\left[2\,C_6H_4\begin{matrix}SO_2\,.\,AzBr_2\\SO_2\,.\,AzBr_2\end{matrix}+KBr+HBr\right]+2\,AgAzO_3=$$
$$=2\,C_6H_4\begin{matrix}SO_2\,.\,AzBr_2\\SO_2\,.\,AzBr_2\end{matrix}+2\,AgBr+KAzO_3+HAzO_3.$$

On obtient le sel de baryum de la tétrabromdiamide de l'acide métaphényldisulfonique en traitant à chaud le sel double, que nous venons de décrire, avec une solution aqueuse d'acétate de baryum. Quand tout est entré en dissolution on laisse refroidir. Le sel se dépose sous la forme d'aiguilles incolores, que l'on peut recristalliser dans de l'eau, sans cependant pouvoir éviter une décomposition partielle. Séchées à 85° leur composition correspond à la formule $\left(C_6H_4\begin{matrix}SO_2\,.\,AzBr_2\\SO_2\,.\,AzBr\end{matrix}\right)_2Ba+4\,H_2O$.

I. 0.5612 gr. donnèrent 0.0966 gr. $H_2O$ et 0.2529 gr. $CO_2$
II. 0.4178 „ „ 0,0818 „ $BaSO_4$.
III. 0.4460 „ „ 0.4171 „ AgBr et 0.0024 gr. Ag.[1]).

| Calculé pour $\left(C_6H_4\begin{matrix}SO_2\,.\,AzBr_2\\SO_2\,.\,AzBr\end{matrix}\right)Ba+4\,H_2O$ | | Trouvé. I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|
| C | 12.5 | 12.3 | — | — |
| H | 1.4 | 1.9 | — | — |
| Ba | 11.9 | — | 11.5 | — |
| Br | 41.6 | — | — | 41.4 |

Quand on ajoute de l'acide sulfurique à la solution du sel dans de l'acide acétique glacial, on peut précipiter après filtration par de l'eau de la tétrabromdiamide.

1) Dans cette analyse le sel fut chauffé avec du CaO; après avoir dissout la masse dans du $HAzO_3$ on ajouta du $Fe_2(SO_4)_3$ pour oxyder le $H_2S$.

### Monobromamide de l'acide quinoléine-orthosulfonique $C_9H_6Az . SO_2 . AzHBr$.

L'acide quinoléine-orthosulfonique, dont nous avions besoin pour nos expériences, a été préparée en partie par nous-mêmes; nous devons l'autre partie à la Direction des „Usines autrefois Meister, Lucius et Bruning" à Hoechst, qui ont bien voulu nous fournir de cet acide un sel de sodium très-pur.

L'acide quinoléine-orthosulfonique fut changé en chlorure en le chauffant au bain-marie avec un léger excès de pentachlorure de phosphore, tout en ayant soin de bien mélanger les deux corps; on transforma le chlorure en amide en ajoutant le produit de la réaction à de l'ammoniaque aqueuse concentrée. Le précipité fut purifié par des cristallisations réitérées dans de l'eau. L'amide quinoléine-orthosulfonique, qui ne semble pas encore avoir été décrite, se présente sous la forme d'aiguilles incolores; chauffée en tube capillaire, elle se fond à 183°—184°. Pour l'analyse elle fut séchée à 100°—110°.

I. 0.2938 gr. donnèrent 0.1042 gr. $H_2O$ et 0.5592 gr. $CO_2$
II. 0.3046 „ „ $33^1/_2$ c.c. d'azote à $5^1/_2$° et sous une pression de 755 m.m.

| Calculé pour $C_9H_6Az . SO_2 . AzH_2$ | | Trouvé. I. | Trouvé. II. |
|---|---|---|---|
| C | 51.9 | 51.9 | — |
| H | 3.8 | 3.9 | — |
| Az | 13.5 | — | 13.3 |

Finement pulvérisée l'amide se dissout facilement dans une solution alcaline d'hypobromite de potassium, dont la température est 20°—25. En employant 1 mol. de l'amide sur 1 mol. de brome et 4 mol. de potasse en solution assez concentrée (nous avons employé une lessive de 15 sur 100

environ), on obtient au bout de quelque temps une cristallisation du sel de potassium de la monobromamide. La réaction suivante a lieu:

$$C_9H_6Az . SO_2 . AzH_2 + KOBr = H_2O + C_9H_6Az . SO_2 . AzKBr$$

On purifie le sel en le recristallisant dans de l'eau à 40°. On fait bien de ne pas chauffer au-dessus de cette température, le corps se décomposant aisément en présence de l'eau. Pour obtenir la bromamide, on acidule la solution aqueuse avec de l'acide acétique et on recristallise le précipité blanc dans de l'acide acétique glacial ou peut-être mieux encore dans de l'acétone. Cette opération est cependant accompagnée de pertes assez considérables, qui sont d'autant plus fortes qu'on a moins su éliminer la présence de l'eau. Dans nos expériences nous nous sommes généralement servis de l'acétone pure et sèche, tandis que la bromamide avait été séchée auparavant. Une solution préparée de la sorte dépose par le refroidissement des aiguilles incolores, brillantes, que l'on fait bien de filtrer aussitôt; elles perdent vite leur éclat quand elles sont exposées à l'air. L'acétone-mère contient de l'amide régénérée; par l'évaporation elle prend l'odeur de l'acétone bromée.

La bromamide ne montre pas un point de fusion bien déterminé; chauffée en tube capillaire elle commence à dégager un gaz rutilant à environ 135° et fond en se décomposant entre 137° et 146° selon la vitesse, avec laquelle on fait monter la température. Exposée à la lumière la bromamide se décompose en dégageant du brome. Pour l'analyse elle fut séchée à 75°; à 100° elle se colore en diminuant en poids.

| | | | |
|---|---|---|---|
| I. | 0.2469 gr. | donnèrent | 0.0613 gr. $H_2O$ et 0.3397 gr. $CO_2$. |
| II. | 0.3056 „ | „ | 26 c.c. d'azote à 16° et sous une pression de 752 m.m. |
| III. | 0.3492 „ | „ | 0.2866 gr. $BaSO_4$. |
| IV. | 0.3117 „ | „ | 0.1873 gr. AgBr et 0.010 gr. Ag. |

| Calculé pour $C_9H_6Az.SO_2.AzHBr$. | | Trouvé. I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 37.7 | 37.5 | — | — | — |
| H | 2.4 | 2.8 | — | — | — |
| Az | 9.8 | — | 9.8 | — | — |
| S | 11.2 | — | — | 11.3 | — |
| Br | 27.8 | — | — | — | 28.1 |

La bromamide quinoléine-orthosulfonique montre la réaction caractéristique des bromamides: en acidulant par de l'acide chlorhydrique sa solution alcaline, à laquelle on a ajouté de l'iodure de potassium, de l'iode est mis en liberté.

Nous avons préparé outre le sel de potassium le sel de baryum de la bromamide quinoléine-orthosulfonique. On prépare le premier en traitant l'amide par de l'hypobromite de potassium de la manière décrite; on peut aussi dissoudre la bromamide dans de la potasse caustique en chauffant doucement; par le refroidissement le sel se dépose. Le sel de potassium se présente sous la forme d'aiguilles jaunâtres, assez solubles dans l'eau. Séché sur de l'acide sulfurique sa composition correspond à la formule $C_9H_6Az.SO_2.AzKBr+2H_2O$; il perd son eau de cristallisation à 65°—75°; à l'état anhydre il peut être chauffé à 100° sans se décomposer. Quand on chauffe le sel, sans le sécher auparavant sur de l'acide sulfurique, il se fond souvent déjà à 70° en se décomposant. Exposé à la lumière il se colore peu à peu.

0.5976 gr. du sel séché sur de l'acide sulfurique perdirent 0.0592 gr. en chauffant à 65°—75°.

| Calculé pour $C_9H_6Az.SO_2.AzKBr + 2H_2O$. | Trouvé. |
|---|---|
| $2H_2O = 9.9$ | 9.9 |

Pour le sel anhydre on trouva:

I. 0.3178 gr. donnèrent 0.0592 gr. $H_2O$ et 0.3831 gr. $CO_2$.
II. 0.3510 „ „ 0.2603 „ $BaSO_4$.
III. 0.4599 „ „ 0.1226 „ $K_2SO_4$.
IV. 0.4116 „ „ 0.2233 „ AgBr et 0.0084 gr. Ag.

| Calculé pour $C_9H_6Az . SO_2 . AzKBr$. | | Trouvé. I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 33.3 | 32.9 | — | — | — |
| H | 1.8 | 2.1 | — | — | — |
| S | 9.9 | — | 10.2 | — | — |
| K | 12.— | — | — | 12.— | — |
| Br | 24.6 | — | — | — | 24.6 |

Quand on ajoute à froid à une solution aqueuse du sel de potassium, que nous venons de décrire, de l'acétate de baryum, on obtient un précipité d'aiguilles transparentes (A); en chauffant à 30° ces aiguilles sont transformées en cristaux brillants à nombreuses facettes (B). Cette transformation nous semble occasionnée par un changement dans le nombre des molécules d'eau de cristallisation. Quand on séche les aiguilles (A) à l'air elles deviennent opaques et ont alors, de même que les cristaux (B), la formule:

$$(C_9H_6Az . SO_2 . AzBr)_2 Ba + 2 H_2O.$$

Séché sur de l'acide sulfurique le sel devient anhydre.

I. 0.4746 gr. du sel (A) séché à l'air perdirent sur de l'acide sulfurique 0.0245 gr. $H_2O$.

II. 0.9121 gr. du sel (B) séché à l'air perdirent sur de l'acide sulfurique 0.0466 gr. $H_2O$.

| Calculé pour $(C_9H_6Az . SO_2 . Br)_2 Ba + 2 H_2O$. | Trouvé. I. | II. |
|---|---|---|
| $2 H_2O = 4.8$ | 5.2 | 5.1 |

On trouva pour le sel anhydre:

I. 0.3930 gr. du sel (A) donnèrent 27 c.c. d'azote à $16^1/_2$° et sous une pression de 752 m.m.

II. 0.2845 gr. du sel (B) donnèrent (d'après Carius) 0.192 gr. $BaSO_4$.

III. 0.4411 gr. du sel (B) donnèrent (en chauffant avec du $H_2SO_4$) 0.1442 gr. $BaSO_4$.

IV. 0.4435 gr. du sel (A) donnèrent (en chauffant avec du $H_2SO_4$) 0.1455 gr. $BaSO_4$.

| Calculé pour $(C_9H_6Az . SO_2 . AzBr)_2 Ba$. | | Trouvé. I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|---|
| Az | 7.9 | 7.9 | — | — | — |
| S | 9.— | — | 9.3 | — | — |
| Ba | 19.3 | — | — | 19.2 | 19.3 |

---

BROMAMIDE DE L'ACIDE BENZOÏQUE $C_6H_5 . CO . AzHBr$.

Quand on traite à la température ambiante de l'amide benzoïque (1 mol.) avec une solution alcaline d'hypobromite de potassium, contenant sur 1 mol. de brome 3 mol. de potasse (la concentration employée était environ de 10 sur 100), l'amide entre en solution. En acidulant le liquide avec de l'acide acétique il se forme un précipité résineux, qui ne contient guère de bromamide; on peut en isoler de l'amide.

On obtient de meilleurs résultats, quand on a soin en dissolvant l'amide de tenir la température du liquide à 7°—8°. Quand, après y avoir ajouté des morceaux de glace, on acidule la liqueur par de l'acide acétique dilué, des flocons jaunâtres sont précipités. Filtrés à la trompe à eau, lavés par de l'eau glacée et séchés sur de l'acide sulfurique ils représentent la bromamide encore impure. Celle-ci fut recristallisée dans de la benzine; dissoute à chaud elle se dépose par le refroidissement sous la forme de tablettes presque incolores. De 10 gr. de benzamide on obtint 8 gr. de bromamide recristallisée, ce qui équivaut à 48 % de la quantité, que la théorie fait prévoir.

Quand au lieu d'aciduler la liqueur, on laisse séjourner la bromamide formée dans la solution alcaline, une transformation a lieu en peu de temps, tandis qu'une substance cristalline se dépose. Des expériences comparatives nous ont fait voir, que la solution de la bromamide benzoïque est beaucoup moins stable, que ne le sont celles des trois bromamides nitrobenzoïques dans les mêmes circonstances.

Après avoir tenu la première peu de temps à 25°—30°, il ne se forme plus d'iode libre en ajoutant de l'iodure de potassium et de l'acide chlorhydrique. En chauffant plus fort il se dépose de l'aniline encore impure [1]). Les solutions des bromamides nitrobenzoïques au contraire peuvent être tenues à 25°—30° pendant des heures avant que la réaction caractéristique avec l'iodure de potassium et l'acide chlorhydrique ne se perde.

Pour l'analyse la bromamide benzoïque fut séchée sur de l'acide sulfurique.

I. 0.2494 gr. donnèrent 0.0771 gr. $H_2O$ et 0.3857 gr. $CO_2$.
II. 0.4975 „ „ 30.3 c.c. d'azote à $15^1/_2$° et sous une pression de 765 m.m.
III. 0.3443 „ „ 0.3121 gr. AgBr et 0.0048 gr. Ag.

| Calculé pour $C_6H_5 . CO . AzHBr$. | | Trouvé. I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|
| C | 42.— | 42.2 | — | — |
| H | 3.— | 3.4 | — | — |
| Az | 7.— | — | 7.2 | — |
| Br | 39.9 | — | — | 39.6 |

On peut aussi titrer le brome de la manière décrite p. 179; nous trouvâmes ainsi 39.5 et 39.7 % de brome.

Le point de fusion de la bromamide benzoïque varie un peu selon les circonstances; chauffée en tube capillaire elle fond entre 125° et 133° en dégageant un peu de gaz; la masse se fige alors partiellement; quand on fait monter la température on continue à observer le dégagement d'un gaz, qui, entre 150° et 160°, devient rutilant, tandis que le corps fond de nouveau.

La bromamide benzoïque se dissout peu dans la benzine à froid, facilement au contraire en chauffant; elle est de même fort soluble dans l'éther, le chloroforme et l'acide acétique glacial, soluble aussi dans les alcalis.

---

1) Voir A. W. Hofmann, Ber. d. Deutschen Chem. Ges. T. 18, p. 2734.

Nous avons tâché de préparer le sel de potassium en ajoutant à la solution de la bromamide dans de la potasse étendue, refroidie dans un mélange de glace et de sel marin, un volume égal d'une lessive de potasse concentrée (60 : 100) également refroidie. Le précipité blanc, qui s'était déposé, se colora en brun lorsqu'il fut pressé entre du papier buvard et se décomposa avec détonation au bout de quelques minutes, quand on le plaça sur de l'acide sulfurique. La température ambiante était alors de 20°—25°.

Ces expériences furent répétées cet hiver, quoique les variations de température considérables et soudaines ne nous fussent pas favorables. L'amide benzoïque fut dissoute dans une solution alcaline d'hypobromite de potassium, dont la température était de — 5°; le sel de potassium de la bromamide fut précipité comme nous venons de le dire. La masse blanche et grenue fut filtrée à la trompe — l'entonnoir étant refroidi par un mélange de neige et de sel marin — lavée avec un peu d'eau glacée, pressée entre du linge doublé de papier buvard et séchée sur de l'acide sulfurique. Le rendement excédait le poids de l'amide employée.

Les analyses de deux préparations selon cette dernière méthode prouvent, que le sel n'est pas encore pur, 17.3 et 17.6 % de K, 30.6 et 28.4 % de Br étant trouvés au lieu de 16.5 % K et 33.6 % Br. calculés. Il se dissout très-facilement dans de l'eau glacée et se colore assez vite en brun, même dans l'obscurité, quand la température ambiante monte au-dessus de 0°; après quelque temps la décomposion est complète, souvent une détonation a lieu. Quand on ajoute de l'iodure de potassium aqueux à la solution du corps de préparation récente dans de la potasse et quand on acidule par de l'acide chlorhydrique, de l'iode est mis en liberté en quantité équivalente à 25.5 et 26.— % de brome. Chauffé en tube capillaire, le sel fraîchement préparé et séché sur de l'acide sulfurique à une température qui n'excède pas 0° détone à 45°.

---

### Bromamide de l'acide orthonitrobenzoïque
### $C_6H_4(AzO_2) . CO . AzHBr$.

Afin de préparer cette bromamide 1 mol. d'orthonitrobenzamide finement pulverisée est dissoute dans une solution d'hypobromite de potassium contenant sur 3 mol. de potasse (8 sur 100) 1 mol. de brome. Au bout de 15 minutes environ on acidule avec de l'acide acétique dilué et on filtre la bromamide, qui se dépose. En ayant soin de tenir la température pendant ces opérations au-dessous de 5° le rendement s'améliore considérablement. Nous avons obtenu de cette manière de 10 gr. d'amide $14^1/_2$ gr. de bromamide séchée sur de l'acide sulfurique, ou presque la quantité théorique.

Dissoute à 100° dans l'acide acétique glacial la bromamide orthonitrobenzoïque se dépose par le refroidissement sous la forme de petits cristaux prismatiques incolores, appartenant au système clinorhombique; les cristaux sont terminés par une face pinacoïdale; l'angle maximal d'extinction à partir de l'arête du prisme est de 43° [1]). Quand l'acide acétique contient de l'eau, la bromamide se décompose facilement avec formation d'un corps, qui semble être l'amide. Nous avons fait cette expérience avec un acide contenant 5 % d'eau. Pour l'analyse la bromamide, purifiée par cristallisation, fut séchée sur de l'acide sulfurique.

| | | | |
|---|---|---|---|
| I. | 0.4311 gr. | donnèrent | 0.0866 gr. $H_2O$ et 0.5464 gr. $CO_2$. |
| II. | 0.4375 „ | „ | 43 c.c. d'azote à 16° et sous une pression de 765 mm. |
| III. | 0.3480 „ | „ | 0.2582 gr. AgBr et 0.0054 gr. Ag. |

---

1) Nous devons ces observations cristallographiques et celles qui suivent à la complaisance de M. le prof. Behrens à Delft. Nous lui offrons tous nos remerciments.

| Calculé pour $C_6H_4\overset{AzO_2}{CO}.AzHBr$ | | Trouvé. I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|
| C | 34.3 | 34.6 | — | — |
| H | 2.— | 2.2 | — | — |
| Az | 11.4 | — | 11.5 | — |
| Br | 32.6 | — | — | 32.7 |

Le dosage par voie volumétrique fit trouver 32.4 et 32.7 % de brome.

Chauffée en tube capillaire, la bromamide cristallisée commence à se colorer vers 140° pour fondre à 163°—165° en dégageant des vapeurs rutilantes.

On peut aussi obtenir la bromamide à l'état cristallisé en la dissolvant à chaud dans du chloroforme ou de l'éther exempt d'alcool; la différence de la solubilité à froid et à chaud dans ces deux agents n'est cependant pas grande. Dans de l'eau chauffée dans le bain-marie elle se dissout, quoique non sans décomposition; par le refroidissement elle se dépose en cristaux.

La bromamide orthonitrobenzoïque est soluble dans les alcalis; nous n'avons pas encore réussi à isoler à l'état pur les sels, qui se déposent souvent à l'état huileux. La solution alcaline subit facilement une décomposition, dont nous parlerons plus loin. Quand on chauffe on obtient de la nitraniline. Pour réaliser cette réaction, caractéristique pour la plupart des bromamides des acides contenant un groupe carboxyle [1]), on n'a pas besoin d'isoler la bromamide elle-même. On dissout l'amide orthonitrobenzoïque (1 mol.) dans de l'hypobromite de potassium aqueux contenant sur 4 mol. de potasse (8 sur 100) 1 mol. de brome et l'on chauffe pendant quelques temps au bain-marie. Une huile se dépose, qui se fige par le refroidissement et qui représente l'ortho-

---

1; A. W. Hofmann, Ber. d. Deutschen Chem. Ges. T. 15, p. 762. T. 18. p. 2734.

nitraniline. Pour l'analyse nous l'avons recristallisée dans de l'essence de pétrole; elle se dépose de ce dissolvant sous la forme d'aiguilles jaunes, qui furent séchées sur de l'acide sulfurique. Leur point de fusion se trouve à 71°—73°.

I. 0.2928 gr. donnèrent 0.1235 gr. $H_2O$ et 0.5592 gr. $CO_2$.
II. 0.2057 „ „ 34 c.c. d'azote à 9° et sous une pression de 767 mm.

| Calculé pour $C_6H_4{}^{AzO_2}_{AzH_2}$ | | Trouvé. I. | II. |
|---|---|---|---|
| C | 52.2 | 52.1 | — |
| H | 4.3 | 4.7 | — |
| Az | 20.3 | — | 20.1 |

4 gr. d'orthonitrobenzamide nous donnèrent 3.1 gr. de nitraniline, séchée sur de l'acide sulfurique, c. à. d. environ 94 % de la quantité qu'exigent les équations

$$C_6H_4{<}^{AzO_2}_{CO\,.\,AzH_2} + KOBr = C_6H_4{<}^{AzO_2}_{CO\,.\,AzKBr} + H_2O$$

$$C_6H_4{<}^{AzO_2}_{CO\,.\,AzKBr} + 2\,KHO = KBr + K_2CO_3 + C_6H_4{<}^{AzO_2}_{AzH_2}$$

Il nous semble que le procédé pourrait être employé avec avantage pour la préparation de l'orthonitraniline pure.

---

### Bromamide de l'acide métanitrobenzoïque
### $C_6H_4(AzO_2)\,.\,CO\,.\,AzHBr.$

On prépare cette bromamide de la même manière que le dérivé ortho. Le rendement est presque théorique, quand les précautions indiquées sont prises; le corps précipité et séché sur de l'acide sulfurique est presque pur, comme l'indique le dosage volumétrique du brome. En dissolvant la bromamide au bain-marie dans de l'acide acétique glacial

aussi exempt d'eau que possible, on l'obtient par le refroidissement sous la forme de petits cristaux mâclés, appartenant au système clinorhombique (ou peut-être triclinique); l'angle maximal d'extinction à partir de l'arête du prisme est de 40°.

Pour l'analyse les cristaux furent séchés sur de l'acide sulfurique.

I. 0.2573 gr. donnèrent 0.0502 gr. $H_2O$ et 0.3259 gr. $CO_2$.
II. 0.3412 „ „ 32.95 c.c. d'azote à 15° et sous une pression de 766 m.m.
III. 0.3319 „ „ 0.2460 gr. AgBr et 0.0041 gr. Ag.

| Calculé pour $C_6H_4\overset{AzO_2}{CO}.AzHBr$ | | Trouvé. I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|
| C | 34.3 | 34.5 | — | — |
| H | 2.— | 2.2 | — | — |
| Az | 11.4 | — | 11.4 | — |
| Br | 32.6 | — | — | 32.5 |

Par l'analyse volumétrique on trouva 32.6 % de brome.

Chauffée en tube capillaire la bromamide métanitrobenzoïque commence à se colorer en jaune à 155°; à partir de 163° il y a un dégagement de vapeurs rutilantes, tandis que le corps fond à 175°—177° en se boursouflant.

La bromamide métanitrobenzoïque peut être recristallisée sans décomposition dans la benzine pure, qui n'en dissout que peu à la température ordinaire. La bromamide est peu soluble dans le chloroforme, l'éther et le sulfure de carbone. De la solution aqueuse saturée au bain-marie elle cristallise par le refroidissement, mais une décomposition partielle est difficile à éviter.

On prépare un sel de potassium soit en partant de la bromamide soit de l'amide et en opérant de la manière, que nous venons d'indiquer p. 190. Selon la température ambiante un refroidissement des solutions employées

est nécessaire; il est toujours avantageux. 12 gr. de bromamide métanitrobenzoïque donnèrent $9^1/_2$ gr. de sel de potassium, correspondant à environ 68 % de la quantité, que la théorie exige.

I. 0.3251 gr. mêlés avec du $K_2Cr_2O_7$ donnèrent 0.0514 gr. $H_2O$ et 0.349 gr. $CO_2$.
II. 0.2569 gr. donnèrent 21.1 c.c. d'azote à $16^1/_2$° et sous une pression de 767 m.m.
III. 0.3048 „ „ 0.0947 gr. $K_2SO_4$.
IV. 0.3463 „ „ 0.2152 gr. AgBr et 0.0058 gr. Ag.

| Calculé pour $C_6H_4\overset{AzO_2}{CO}AzKBr$ | | Trouvé. I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 29.7 | 29.3 | — | — | — |
| H | 1.4 | 1.8 | — | — | — |
| Az | 9.9 | — | 10.— | — | — |
| K | 13.8 | — | — | 13.9 | — |
| Br | 28.2 | — | — | — | 27.7 |

On dosa aussi le brome en volume et l'on trouva 27.3 %.

Nous avons obtenu le sel de potassium de la bromamide métanitrobenzoïque sous forme d'une masse blanche, qui se décompose vers 100° en détonant. Le sel se dissout dans l'eau; quand on ajoute de l'acide acétique au liquide, dont la réaction est alcaline, la bromamide est régénérée.

En opérant de la manière décrite pour le sel de potassium avec une lessive de soude, on peut précipiter un sel de sodium, que nous n'avons cependant pas réussi à séparer de l'eau-mère.

La solution aqueuse du sel de potassium donne avec de l'azotate d'argent un précipité gélatineux blanc. Nous avons opéré à 0°; le sel filtré fut séché sur de l'acide sulfurique.

I. 0.3277 gr. donnèrent 0.0451 gr. $H_2O$ et 0.2784 gr. $CO_2$.
II. 0.3133 „ „ 0.0982 gr. Ag.

| Calculé pour $C_6H_4{}^{AzO_2}_{CO}.AzAgBr$ | | Trouvé. I. | II. |
|---|---|---|---|
| C | 23.9 | 23.2 | — |
| H | 1.1 | 2.5 | — |
| Ag | 30.6 | — | 31.3 |

On obtient de la même manière avec de l'acétate de cuivre un précipité bleu-vert pâle.

Quand on traite la bromamide métanitrobenzoïque avec de la potasse ou de la soude, elle se décompose facilement de la même manière que le dérivé ortho; on obtient un sel, qui ne contient pas de brome et dont nous parlons plus loin. Quand on chauffe plus fort il se dépose de la métanitraniline. Pour préparer celle-ci on n'a pas besoin d'isoler la bromamide; on traite l'amide métanitrobenzoïque de la manière décrite p. 193 pour l'orthonitrobenzamide. Le rendement s'élève à environ 75 % de la théorie; en neutralisant l'eau-mère on peut en général isoler encore un peu d'amine. Pour l'analyse celle-ci fut cristallisée dans de l'eau et séchée à 100°. Le point de fusion se trouvait à 112°—114°.

I. 0.1936 gr. donnèrent 0.0774 gr. $H_2O$ et 0.3704 gr. $CO_2$.
II. 0.1874 „ „ 32.4 c.c. d'azote à 11° et sous une pression de 765 m.m.

| Calculé pour $C_6H_4{}^{AzO_2}_{AzH_2}$ | | Trouvé. I. | II. |
|---|---|---|---|
| C | 52.2 | 52.2 | — |
| H | 4.3 | 4.3 | — |
| Az | 20.3 | — | 20.7 |

### Bromamide de l'acide paranitrobenzoïque
### $C_6H_4(AzO_2).CO.AzHBr$.

On obtient cette bromamide de la même manière que les deux précédentes. Nous l'avons recristallisée dans de l'acide acétique glacial; dissoute à 100°, elle se dépose par le refroidissement sous forme de petits prismes clinorhombiques; l'angle maximal d'extinction à partir de l'arête du prisme est de 15°. Séchée préalablement sur de l'acide sulfurique la bromamide paranitrobenzoïque peut être chauffée dans l'étuve à 105° sans changer de poids. Pour les analyses suivantes la substance fut séchée sur de l'acide sulfurique.

I. 0.2088 gr. donnèrent 0.0439 gr. $H_2O$ et 0.2666 gr. $CO_2$.
II. 0.3547 „ „ 34 c.c. d'azote à 12° et sous une pression de 767 m.m.
III. 0.2848 „ „ 0.2161 gr. AgBr.

| Calculé pour $C_6H_4\overset{AzO_2}{CO}.AzHBr$ | | Trouvé. I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|
| C | 34.3 | 34.8 | — | — |
| H | 2.— | 2.3 | — | — |
| Az | 11.4 | — | 11.5 | — |
| Br | 32.6 | — | — | 32.3 |

Par analyse volumétrique le brome fut dosé à 31.9 %.

Chauffée en tube capillaire la bromamide commence à se colorer légèrement en jaune dès 160°. A 194°—195° elle fond en dégageant des vapeurs rutilantes.

Chauffée avec de l'alcool la bromamide est décomposée, l'alcool se colorant en jaune. L'ammoniaque la décompose avec formation d'amide et d'un gaz incolore. La bromamide est presque insoluble dans le sulfure de carbone, elle se dissout peu dans la benzine même en chauffant, un peu plus dans l'éther et dans le chloroforme. Elle est presque insoluble dans l'eau froide; en chauffant elle se dissout,

quoiqu'en se décomposant partiellement. Par le refroidissement elle se dépose en cristaux.

Le sel de potassium de la bromamide paranitrobenzoïque fut préparé de la manière décrite pour le sel correspondant de la bromamide benzoïque, on n'a cependant pas besoin de travailler à une basse température; chauffée pendant une heure à 40°—50° la solution alcaline ne se décompose pas. Même en employant un mélange réfrigérant le sel, qu'on précipite en ajoutant une lessive concentrée de potasse, est de couleur jaune. Filtré à la trompe il fut lavé avec de la potasse caustique refroidie (12 sur 100). On obtint un rendement de 30% du poids de l'amide employée.

Le sel de potassium de la bromamide paranitrobenzoïque est une masse cristalline, dont la couleur varie du jaune clair au jaune foncé. Il est moins soluble dans l'eau que le sel correspondant de la bromamide métranitrobenzoïque et semble pouvoir être recristallisé de ce dissolvant. Chauffé en tube capillaire il détone assez fortement à environ 130°.

Pour l'analyse le sel fut séché sur de l'acide sulfurique.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| I. | 0.4178 gr. | donnèrent | 0.0584 gr. $H_2O$ et 0.4620 gr. $CO_2$. | |
| II. | 0.5646 „ | „ | 0.4620 „ 0.1729 gr. $K_2SO_4$. | |
| III. | 0.4209 „ | „ | 0,0607 „ $H_2O$ et 0.4566 gr. $SO_2$. | |
| IV. | 0.3778 „ | „ | 32.2 c.c. d'azote à 13° et sous une pression de 744 m.m. | |
| V. | 0.3050 „ | „ | 0.2035 gr. AgBr. | |

| Calculé pour $C_6H_4\overset{AzO_2}{CO}.AzKBr$ | | Trouvé. I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 29.7 | 30.2 | — | 29.6 | — | — |
| H | 1.4 | 1.6 | — | 1.6 | — | — |
| Az | 9.9 | — | — | — | 9.9 | — |
| K | 13.8 | — | 13.8 | — | — | — |
| Br | 28.2 | — | — | — | — | 28.4 |

Les analyses III, IV et V se rapportent à un sel, qui s'était déposé d'un liquide chauffé à 40°—50°.

Le dosage par voie volumétrique fit trouver 27.9 $^0/_0$ de brome.

La solution aqueuse du sel donne avec de l'acétate de baryum des prismes microscopiques incolores, avec de l'azotate d'argent un précipité blanc, volumineux.

Quand on chauffe le sel de potassium de la bromamide paranitrobenzoïque au bain-marie en solution alcaline il se forme de la paranitraniline. On obtient le même résultat en dissolvant l'amide (1 mol,) dans une solution alcaline d'hypobromite de potassium contenant sur 1 mol. de brome 4 mol. de potasse, et en chauffant le liquide pendant quelque temps au bain-marie. Dans une expérience le rendement s'élevait à 65 $^0/_0$ de la théorie; la paranitraniline avait été recristallisée dans de l'eau bouillante. Le point de fusion de la base se trouvait à 144° –146°. Pour l'analyse elle fut séchée à 100°.

0.2263 gr. donnèrent 0.0985 gr. $H_2O$ et 0.4323 gr. $CO_2$.

| Calculé pour $C_6H_4{}^{AzO_2}_{AzH_2}$ | | Trouvé. |
|---|---|---|
| C | 52.2 | 52.1 |
| H | 4.3 | 4.8 |

Nos expériences pour isoler le produit correspondant à ceux, qui sont formés si aisément quand on dissout les bromamides orthonitro- et métanitrobenzoïques dans un excès d'alcali, ne sont pas encore terminées.

---

Ainsi que nous l'avons déjà indiqué d'un seul mot, les bromamides des acides ortho- et métanitrobenzoïques subissent facilement une décomposition, quand on les dissout dans un excès d'alcali. Le dérivé ortho est transformé le plus facilement; nous avons généralement opéré avec cette bromamide à environ 16°, mais la même réaction a déjà lieu — quoique plus lentement — à plus basse température. La

bromamide métanitrobenzoïque doit être chauffée à 30°—40° pour que la transformation soit complète en quelque temps [1]). Des sels se déposent, que nous avons éprouvé quelque difficulté à obtenir à l'état pur, vu la grande facilité avec laquelle ils se décomposent. Ils furent filtrés au moyen de de la trompe à eau; on les lava avec une solution étendue d'alcali et puis avec de l'alcool absolu, pour les sécher ensuite sur de la chaux sodée. L'analyse conduit à la formule $C_7H_7Az_2O_5Alc$ (Alc = K, Na).

Quand on traite les sels avec un acide étendu la réaction suivante a lieu

$$C_7H_7Az_2O_5Alc + H_2SO_4 = Alc.HSO_4 + H_2O + \\ + CO_2 + C_6H_4{}^{AzO_2}_{AzH_2}.$$

L'acide carbonique fut dosé directement; la quantité correspond à cette équation. Il nous semble probable, que les sels obtenus sont ceux d'acides nitrophénylcarbamiques. La formule

$$C_6H_4{<}^{AzO_2}_{AzH} - COOAlc + H_2O$$

explique la décomposition, dont nous venons de parler. Nous avons cependant vainement essayé de chasser la molécule d'eau de cristallisation, que nous sommes obligés d'admettre; les sels sont si peu stables, qu'ils se décomposent plus au moins, quand on les chauffe à 100°, température, à laquelle de l'eau commence à se dégager. Cette décomposition a aussi lieu quand on chauffe dans un courant d'air sec et privé de son acide carbonique.

Nous donnerons plustard, quand nos recherches sur ce sujet seront terminées, les détails de nos expériences. Nous

---

1) Sans doute la bromamide paranitrobenzoïque, quoique assez stable à 40°—50° en solution alcaline, se comportera de la même manière en chauffant à plus haute température.

Probablement il sera possible d'effectuer la même réaction avec la bromamide benzoïque.

discuterons alors en même temps la manière, dont la transformation des bromamides dans les sels en question nous semble avoir lieu.

En terminant nous ne voulons pas omettre d'offrir tous nos remerciments à M.M. M. VAN BREUKELEVEEN et A. P. VAN DER KOLF, qui ont bien voulu nous aider avec beaucoup de persévérance dans ces recherches.

$\frac{\text{Delft}}{\text{Amsterdam}}$, février 1889.

## Sur la diisopropylamine et sa préparation,

PAR M. K. H. M. VAN DER ZANDE.

---

Dans le cours d'un travail sur quelques dialkylurées asymétriques, que je me propose de publier bientôt, j'eus besoin de la diisopropylamine.

Cette substance n'a été séparée qu'une fois, à savoir par M. SIERSCH (Ann. 148, 265), en distillant avec de l'acide chlorhydrique, l'isopropylcarbylamine brute, obtenue dans la réaction du cyanure de potassium sur l'iodure d'isopropyle, donc un mélange de carbylamine et de cyanure d'isopropyle.

M. SIERSCH indique entr'autres le point d'ébullition et le poids spécifique de l'amine.

Sa formation a encore été observée par SILVA en chauffant l'azotate d'isopropyle avec de l'ammoniaque (Cpt. rend. **69** p. 416).

Le procédé général de M. HOFMANN pour la préparation des amines: à savoir l'action de l'ammoniaque sur les halogénures d'alkyles — ne sembla pas offrir beaucoup de chance.

Du moins d'après un travail de M. JAHN (Monatshefte 3, 165) il serait impossible d'obtenir la diisopropylamine par cette méthode. Selon ce savant l'iodure d'isopropyle et l'ammoniaque alcoolique ne produiraient que l'amine primaire, et encore en quantité très minime; en traitant celle-ci de nouveau avec l'iodure d'isopropyle, l'amine secondaire ne se formerait pas, mais l'iodure serait entièrement décomposé

en propylène et en acide iodhydrique, tandisque l'amine primaire resterait intacte.

Selon M. JAHN une réaction analogue aurait lieu avec tous les iodures d'isoalkyles.

Une ample recherche de M. MALBOT (Ann. de Chim. Phys. [6] 13, 451) sur l'action de l'ammoniaque avec les halogénures d'alkyles démontre que cette réaction se produit assez différemment chez les différents termes de la série grasse: quelquefois le produit principal est l'ammonium quaternaire; quelquefois l'amine secondaire etc. L'isopropylamine cependant n'est pas mentionnée dans ce mémoire.

M. MALBOT emploie dans ses expériences une très forte solution aqueuse d'ammoniaque (de 27.5 $^0/_0$ environ); M. JAHN se servit dans les siennes d'une solution alcoolique.

Il était donc possible en suivant le procédé de M. MALBOT d'obtenir un résultat différent de celui de M. JAHN.

En effet on obtient ainsi la diisopropylamine; mais en répétant les expériences de M. JAHN j'ai trouvé qu'aussi avec l'ammoniaque alcoolique on peut très facilement préparer l'amine secondaire.

Je ne puis point du tout confirmer les observations de M. JAHN; la formation de propylène n'est pas importante; et le rendement d'amine secondaire est très satisfaisant quand on opère ainsi que je vais l'indiquer.

Il est possible que l'amine secondaire ait échappé à l'attention de M. JAHN, ce que ses propriétés pourraient expliquer, car elles sont sur quelques points très différentes de celles de l'amine secondaire de propyle normal, comme on le verra dans les pages suivantes.

D'abord j'ai tâché de préparer l'amine désirée avec la carbylamine. Le produit brut dont s'est servi M. SIERSCH renfermait, le cyanure et la carbylamine d'isopropyle; et probablement, à ce qu'il me semble, aussi de l'iodure, puisque les points d'ébullition de la carbylamine et de l'iodure ne diffèrent que très peu.

La carbylamine et l'iodure pourraient peut-être donner un produit additionnel de cette composition:

$$\begin{array}{c} C_3H_7 - Az = C, \\ \wedge \\ C_3H_7\ I \end{array}$$

lequel saurait être décomposé par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique d'une façon analogue aux carbylamines, et donner l'iodhydrate de diisopropylamine et l'acide formique.

Cette supposition n'est pas invraisembable, parce que M. Gautier mentionne dans son mémoire sur les carbylamines (Ann. de Chim. Phys. [4], 17, 226) que ces corps se combinent avec les iodures d'alkyles, réaction qui est du reste démontrée seulement pour la méthylcarbylamine et l'iodure de méthyle. Si cette manière d'envisager la formation de l'amine secondaire était juste on pourrait obtenir celle-ci en partant d'isopropylecarbylamine. Je préparai donc cette substance selon le précepte de M. Gautier (Ann. de Chim. Phys. [4] 17, 249) avec le cyanure d'argent et l'iodure d'isopropyle; elle se produit très facilement et le rendement en est satisfaisant. 8 grammes de la carbylamine, bouillant de 84—90° et peu de temps séchée sur le chlorure de calcium fondu furent mêlés en matras bien fermé avec 20 gr. (une molécule) de $C_3H_7I$, dans l'espoir d'obtenir une combinaison; mais après plusieurs jours il n'y avait à observer aucune altération, excepté une très légère coloration en brun. La moitié du mélange fut alors chauffée quelque temps à 100°, en tube scellé, opération qui accélèré la formation d'un produit additionnel chez la méthylcarbylamine avec l'iodure de méthyle, mais ici aucun résultat ne fût atteint.

La moitié non chauffée auparavant fut chauffée sous pression avec de l'acide chlorhydrique concentré entre 120 et 130° pendant deux heures et demie.

Déjà par l'addition de l'acide l'iodure d'isopropyle se sépara comme lourde couche, et après le chauffage il fut retrouvé intact car la quantité n'en avait pas diminué visiblement; donc la diisopropylamine n'était pas formée.

Le même résultat a été obtenu avec le tube qui avait été chauffé auparavant. Il semble donc que l'amine ne puisse être formée de cette manière.

J'essayais ensuite le procédé de M. Hofmann, en faisant réagir l'iodure d'isopropyle, préparé selon M. Markownikoff (Ann. d. Chem. u. Pharm. 138, 364), avec l'ammoniaque en solution aqueuse et en sol. alcoolique.

Toutes les deux me donnèrent un bon résultat, mais pour la préparation de plus grandes quantités d'amine je me suis servi de l'ammoniaque alcoolique.

En employant une solution aqueuse d'ammoniaque de 27.5 % la majeure quantité des amines formées fut obtenue à l'état libre, quand on a de l'ammoniaque en excès. Le rendement d'amines, séparées de la manière ordinaire et bouillant entre 30 et 90°, (la majeure quantité entre 60 et 80°) est bon.

Le point d'ébullition de l'amine secondaire est 83° et celle de l'amine primaire 30°, on pût donc croire que le mélange d'amines contînt une bonne quantité d'amine secondaire; cependant la première fois je ne fus pas en état d'en obtenir la nitrosamine. Lorsque j'ajoutai aux amines neutralisées avec de l'acide chlorhydrique de l'azotite de sodium, il se dégagea une quantité énorme de gaz, mais une couche huileuse, la nitrosamine attendue, ne se sépara pas, même quand je chauffai un peu le liquide.

Sans doute le mélange contenait encore beaucoup d'amine primaire et d'ammoniaque, mais la conclusion que je tirais d'abord à savoir: que l'amine secondaire n'était pas formée, n'est pas exacte, ainsi qu'on le verra après.

Avec l'ammoniaque alcoolique j'obtins, comme je l'ai déjà dit, un résultat tout différent de celui de M. Jahn. Je me servis d'une solution de 10—15 % que j'employai en petit excès sur la quantité calculée pour la formation de l'amine primaire: ainsi p. e. je chauffai 40 gr. de $C_3H_7I$ et 40 gr. d'ammoniaque de 15 % en tubes scellés à 100° au bain-marie, pendant $4^1/_2$ heures.

Les tubes contenaient après le refroidissement un liquide très peu coloré, et plus ou moins de cristaux. Ils s'ouvrirent avec une faible pression causée par un gaz, brûlant avec une flamme très lumineuse, sans doute du propylène.

Ici les amines n'étaient pas libres; car l'alcool qui passait dans la distillation, neutralisé avec de l'acide chlorhydrique fournit un sel qui avec la potasse caustique ne donnait point d'amines, mais seulement de l'ammoniaque.

Le résidu de la distillation donna avec la potasse caustique, une quantité très notable d'amines (9 gr.), bouillant de 30—85°. Elles contenaient donc beaucoup d'amine primaire; c'est pourquoi je les traitai de nouveau avec $C_3H_7I$, sans ajouter de l'alcool; après un chauffage d'un quart d'heure le contenu du tube se fut entièrement solidifié. Je cessai donc de chauffer et je dissolvai la masse cristalline dans l'eau, séparai la solution de l'iodure resté intact, et la traitai avec de la potasse caustique. Alors j'obtins un mélange d'amines qui bouillait de 67—85°, et j'espérai donc qu'il contînt principalement l'amine secondaire. Mais en traitant le mélange neutralisé par l'acide chlorhydrique avec l'azotite de sodium il ne se sépara pas de couche de nitrosamine, quoique le dégagement de gaz fût très faible.

Cependant le liquide se colora un peu en jaune, et puisqu'il serait possible que la nitrosamine soit soluble dans l'eau, j'épuisai la solution par l'éther, qui laissa un peu d'un liquide jaune, distillant à 200° environ, et se solidifiant dans le réfrigérant; le point de fusion en était de 46°, et l'odeur rappelait celle des nitrosamines.

La quantité obtenue était minime cependant; mais le liquide traité par l'éther renfermait encore beaucoup d'amine. Celle-ci fut séparée avec de la potasse caustique et neutralisée de nouveau avec de l'acide chlorhydrique, mais sans ajouter d'eau, afin d'obtenir une solution aussi concentrée que possible. La solution des chlorhydrates fut traitée avec l'azotite de sodium en solution saturée, contenant encore un excès de sel. Alors se sépara une substance cristallisée

en quantité notable, car le contenu du matras se solidifia entièrement.

Cette substance fut filtrée à la trompe, pressée entre du papier buvard, et recristallisée par la benzine. Elle forma alors des aiguilles fines, avec le point de fusion de 138°, qui diffèrent beaucoup de la nitrosamine présumée. Cependant elle donna la réaction de M. Liebermann avec le phénol et l'acide sulfurique, réaction caractéristique pour les corps contenant le groupe AzO; elle montra aussi très distinctement la réaction de l'acide azoteux, avec l'iodure de potassium et l'amidon; traitée avec de la potasse caustique elle donna immédiatement une couche d'amine.

Il était donc très probable qu'on avait là un azotite de l'amine secondaire.

Un dosage préalable de l'azote donna le résultat suivant:

0.2006 gr. de substance donnèrent 33.2 c.c. d'azote à 21°.5 et 760 m.m. (c).

| Donc: | Trouvé. | | Calculé pour $(C_3H_7)_2AzH.HAzO_2$. |
|---|---|---|---|
| | 18.70 % | Az | 18.92 % |

tandisque la nitrosamine exige 21.54 %.

Or quelques azotites d'amines stables sont connues; pour les amines primaires j'ai trouvé les exemples suivants.

M. Curtius obtint l'azotite de benzylamine avec le chlorhydrate de benzylamine et l'azotite d'argent dans l'éther sec. (Diazoverbindungen der Fettreihe).

M.M. Bamberger et Lodter préparèrent l'azotite de napthobenzylamine en mêlant des solutions du chlorhydrate de l'amine et de l'azotite de sodium (Ber. de Berlin XXI, 257).

M.M. Bamberger et Müller trouvèrent que l'azotite de tétrahydroβnapthylamine, obtenue en dirigeant l'acide azoteux gazeux dans une solution éthérique de l'amine, est extraordinairement stable en solution aqueuse, de sorte qu'on peut la bouillir longtemps sans que le sel soit décomposé. (Ber. de Berlin XXI, 847).

En ce qui concerne les amines secondaires je trouvai

seulement une indication de M. LADENBURG (Ber. B. XXI, 949), qui a observé la séparation d'une masse solide en mêlant le chlorhydrate de la diisobutylamine avec l'azotite de sodium, substance qu'il crut être l'azotite sans qu'il l'ait cependant séparée et analysée.

Tout cela prouve que les azotites stables d'amines sont rares et il m'a semblé valoir la peine d'étudier la formation de l'azotite de diisopropylamine plus en détails.

Je préparai les amines d'isopropyle en grande quantité en suivant la méthode que j'ai décrite ci-dessus.

Quand je chauffai l'iodure et l'ammoniaque alcoolique dans des matras de WURTZ, quelquefois ceux ci éclataient, quelquefois pas. L'emploi de tubes ordinaires est donc à recommander.

Au reste je suivis la même méthode qu'auparavant, la même température et le même temps de chauffage: 100° et $4^1/_2$ heures.

Le contenu des tubes fut traité comme auparavant; mais les quantités étant plus grandes, j'observai alors qu'il se trouvait dans l'alcool distillé encore une substance bouillant à une température plus basse que l'alcool, insoluble dans l'eau et moins dense, à odeur éthérique. Elle fut lavée avec de l'eau, desséchée sur le chlorure de calcium et distillée sur le sodium; elle bouillait alors à 55°; la densité de la vapeur, déterminée selon M. V. MEYER dans la vapeur d'eau, donna le résultat suivant:

I. 0.0416 gr. de substance déplacèrent 9.7 c.c. d'air à 12°.5 et 748.2 m.m. (c).

Donc: Trouvé.

$\delta = 3:54$

II. 0.0432 gr. de substance déplacèrent 11.9 c.c. d'air à 16°.5 et 747.4 m.m. (c).

Donc:

| Trouvé. | Calculé pour $C_3H_7 - O - C_2H_5$. |
|---|---|
| $\delta = 3.08$ | 3.05 |

Le point d'ébullition et la densité de vapeur sont donc

les mêmes que pour l'éther éthyl-isopropylique décrit par M. Markownikoff (Ann. der Chem. u. Pharm. 138, 374). Cette substance, qui fut obtenue en quantité très notable, doit prendre naissance par l'action de l'iodure d'isopropyle sur l'alcool.

Les amines furent séparées comme je l'ai décrit; elles bouillaient de 30—80° et furent traitées de nouveau avec l'iodure d'isopropyle durant une demi heure.

Les iodhydrates formés furent décomposés avec de la potasse caustique en solution aqueuse et les amines séparées furent distilllées; la majeure quantité passa alors entre 60 et 80°. Le rendement est très bon, car 180 gr. de l'iodure me donnèrent 50 gr. d'amines, contenant encore un peu de l'amine primaire, la théorie exige environ 55 gr. de diisopropylamine.

Il était probable que pour préparer l'amine secondaire pure on pût employer l'azotite mentionné ci-dessus. J'ai donc transformé l'amine brute en azotite, en ayant soin que la réaction entre l'azotite de sodium et le chlorhydrate de l'amine eût lieu en présence de très peu d'eau.

La masse cristalline formée fut filtrée à la trompe, lavée avec de l'éther, qui éloigna à la fois une couleur brune que la masse accepte quelquefois, et séchée un peu de temps à l'air. Le produit obtenu ainsi contenait naturellement encore l'azotite de sodium, qui avait été ajouté en excès.

Une partie en fut purifiée pour l'analyse et pour l'étude des propriétés.

Il fut prouvé alors que la benzine n'est pas le meilleur moyen pour recristalliser de grandes quantités, car en chauffant le liquide pour dissoudre le sel, il se colora en brun, et les cristaux qui se déposèrent n'étaient pas blancs; une quantité notable resta aussi en solution après le refroidissement. Un meilleur moyen fut cherché et trouvé avec l'éther acétique.

L'azotite se dissout dans ce liquide très facilement à l'ébullition et en cristallise en forme d'aiguilles fines et

brillantes, qui ont le point de fusion à 140° lequel n'est pas élevé par recristallisation. L'analyse donna le résultat suivant: (I est d'un produit cristallisé par la benzine, point de fusion 138°; II d'éther acétique, point de fusion 140°).

I. 0.2063 gr. de substance donnèrent 0.3653 gr. $CO_2$ et 0.1961 gr. $H_2O$.

II. 0.2060 gr. de substance donnèrent 0.3691 gr. $CO_2$ et et 0.2018 gr. $H_2O$.

III. 0.2013 gr. de substance donnèrent 33.4 c.c. d'azote à 16° et 753.2 m.m. (c).

| Donc: | Trouvé. | | | Calculé pour |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | | $(C_3H_7)_2$ AzH . HAzO$_2$. |
| | 48.29 | 48.86 | C | 48.65 |
| | 10.57 | 10.88 | H | 10.81 |
| | | 19.17 | Az | 18.92 |

Le dosage d'azote ne donna de bon résultat, que quand je me servis d'une longue spirale de cuivre.

Le résultat de l'analyse ensemble avec les réactions nommées auparavant rendent certain que vraiment la substance en question est l'azotite de l'amine secondaire d'isopropyle.

Ce sel est très soluble dans l'eau et l'alcool, pas dans l'éther mais bien dans la benzine, l'essence de pétrole et l'éther acétique.

Comme le prouve déjà sa formation, le sel est stable en solution aqueuse; pourtant lorsqu'on fait bouillir cette solution elle est décomposée, mais très lentement; la nitrosamine de la diisopropylamine se forme alors, elle est volatile avec la vapeur d'eau, se solidifie et fond à 46°.

La même décomposition a lieu quand on chauffe l'azotite tel quel jusqu'au point de fusion; la masse fondue à 140° dégage de la vapeur d'eau et se solidifie après en formant une matière cristallisée jaune, qui sans purification ultérieure fond à 43° et qui a l'odeur caractéristique des nitrosamines. En chauffant l'azotite très prudemment il s'en sublime une

petite quantité inaltérée, probablement par dissociation et recombinaison des composants: amine et acide azoteux.

J'ai déja quelquefois mentionné la nitrosamine, sans prouver encore que cette substance soit en effet celle que je croyais l'être, seulement en me fiant sur l'odeur, qui ressemble beaucoup à celle des nitrosamines connues, et son point d'ébullition d'environ 200°. Pourtant il était nécessaire de donner encore quelques preuves, d'abord l'analyse.

La liqueur mère de l'azotite dans laquelle se trouvait encore une quantité notable de ce sel, puisque l'azotite est très soluble dans l'eau, m'a servi pour la préparation de la nitrosamine. Lorsque je fis bouillir ce liquide il se sépara peu à peu une huile brune, qui distilla avec les vapeurs d'eau, se solidifia dans le réfrigérant, et avait l'odeur, la couleur jaunâtre et le point de fusion de la substance, que j'acquis de l'azotite pur en le bouillant avec de l'eau.

Le produit obtenu fut filtré, lavé avec un peu d'eau et séché dans l'exsiccateur; il est en effet la nitrosamine à l'état pur, comme le prouvent les analyses:

I. 0.2033 gr. de substance donnèrent 0.1946 gr. $H_2O$ et 0.4144 gr. $CO_2$.

II. 0.2027 gr. de substance donnèrent 0.1994 gr. $H_2O$ et 0.4108 gr. de $CO_2$,

III. 0.1981 gr. de substance donnèrent 37.3 c.c. d'azote à 19° et 761.3 m.m. (c).

| Donc: | Trouvé. | | | Calculé pour $(C_3H_7)_2$ Az . AzO |
|---|---|---|---|---|
| | 55.58 | 55.27 | C | 55.39 |
| | 10.63 | 10.93 | H | 10.77 |
| | | 21.69 | Az | 21.54 |

La densité de vapeur fut déterminée selon M. V. Meyer, dans la vapeur de p. nitrotoluène, point d'ébull. 236°.

0.0596 gr. de substance déplacèrent 11.1 c.c. d'air à 15°.5 et 744.6 m.m. (c).

| Donc: | Trouvé. | Théorie. |
|---|---|---|
| | $\delta = 4.56$. | 4.51 |

Le point de fusion est 46°; il bout constamment et sans décomposition notable à 194°.5 corrigé; la naphtaline bouillait au même thermomètre à 215°.5).

La nitrosamine est une substance très volatile; en peu de temps une petite quantité disparait à l'air.

Elle est très peu soluble dans l'eau, d'où elle cristallise quelquefois sous forme de plumes; elle est aussi très soluble dans l'éther, l'alcool et la benzine.

Comme je l'ai déjà dit on pourrait probablement préparer la diisopropylamine pure au moyen de l'azotite. Quand on traite cette substance avec de la potasse l'amine se sépare et elle bout alors, après avoir été séchée sur de la potasse, entre 76 et 84°.

La nitrosamine cependant peut servir au même but; car quand on la fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique fort (dans lequel elle se dissout avec dégagement de chaleur) elle est décomposée; il se dégage des vapeurs rouges et le chlorhydrate de l'amine avec l'excès de l'acide restent; pour compléter la réaction il faut faire bouillir environ une heure, et ajouter encore de nouveau de l'acide chlorhydrique.

Le liquide qui reste, débarrassé au bain-marie de l'excès d'acide, donne l'amine désirée quand on le traite avec la potasse caustique. Cette amine est plus pure que celle de l'azotite non recristallisé car séchée sur la potasse elle bout presque totalement de 83—84°(corrigé) à 752 m.m.

La majeure quantité de l'amine dont j'avais besoin fut donc préparée avec la nitrosamine. L'amine brute, obtenue par le second chauffage avec l'iodure d'isopropyle fut traitée après neutralisation par l'acide chlorhydrique, avec un peu plus que la quantité calculée d'azotite de sodium. En chauffant la solution il se dégage plus ou moins d'azote (pas à froid) et quand on a fait bouillir pendant quelque temps, la nitrosamine commence à distiller avec la vapeur d'eau, tandis que lentement sur le liquide bouillant apparait une couche huileuse. La nitrosamine obtenue est filtrée et bouillie alors avec de l'acide chlorhydrique pour la transformer en amine.

Le poids spécifique de la diisopropylamine fut déterminé avec la balance de Westphal et trouvé 0.724 à 15°.

Ces constantes, poids spécifique et point d'ébullition sont les mêmes que M. Siersch donne pour l'amine obtenue avec l'isopropylcarbylamine brute.

La densité de vapeur fut déterminée selon M. V. Meyer dans la vapeur de xylène (point d'ébull. 130—140°).

| | |
|---|---|
| amine de la nitrosamine. | I. 0.0469 gr. de subst. déplacèrent 11.1 c.c. d'air à 17°.5 et 746.8 m.m. (c) donc $\delta = 3.6$. |
| amine purifiée par le nitrite. | II. 0.0454 gr. de subst. déplacèrent 10.1 c.c. d'air à 19° et 746.5 m.m. (c) $\delta = 3.8$ |
| | III. 0.0526 gr. de subst. déplacèrent 12 c.c. d'air à 16° et 746.5 m.m. (c) $\delta = 3.7$. |

La théorie exige $\delta = 3.5$.

L'analyse donna le résultat suivant:

0.2326 gr. de substance donnèrent 0.6067 gr. $CO_2$ et 0.3120 gr. $H_2O$.

0.2098 gr. de substance donnèrent 25.9 c.c. d'azote à 17° et 747 m.m. (c).

| Donc: | Trouvé. | | Calculé pour $(C_3H_7)_2$ AzH. |
|---|---|---|---|
| | 71.14 | H | 71.28 |
| | 14.91 | C | 14.85 |
| | 14.07 | Az | 13.86 |

---

Quand on compare les propriétés de la diisopropylamine à celles de la dipropylamine normale, on trouve quelques différences, sur lesquelles je veux encore fixer l'attention.

D'abord on a la différence d'odeur, celle de la diisopropylamine est plus ammoniacale; ensuite la différence de solubilité dans l'eau, l'amine normale est peu soluble, l'iso se mêle en toutes quantités avec l'eau, du moins à froid; enfin la différence des points d'ébullition.

Mais ce qui est ici le plus remarquable c'est la formation

d'un azotite stable, qui est seulement décomposé quand on fait bouillir sa solution aqueuse et alors encore lentement.

L'amine normale ne montre aucunément ce phénomène; quand on mêle les solutions de son chlorhydrate et l'azotite de sodium, immédiatement et à froid une couche jaunâtre se sépare à la surface, et qui est la nitrosamine.

Mais cette différence n'est pas la seule. Je décrirai bientôt la diisopropylurée non symétrique et alors on verra que la formation de cette substance offre une grande différence avec celle de la dipropylurée normale. Tandisque celle-ci est formée entièrement comme la diéthyl- et la diméthylurée non symétriques, la diisopropylurée n'est obtenue qu'en très petite quantité, parceque l'isocyanate de la diisopropylamine est décomposé en grande partie par l'eau, sans qu'il subisse la transposition intramoléculaire de l'isocyanate en urée.

Aussi M. van Romburgh a eu la bonté de me communiquer que la réaction entre le chlorure de picryle et la diisopropylamine montre une différence inattendue avec les amines examinées par lui jusqu'ici. Tandis que celles-ci, en solution alcoolique, donnent immédiatement avec une solution semblable du chlorure de picryle les picramides substituées (décrites par M. van Romburgh dans ce Recueil II, 103) la diisopropylamine ne réagit pas avec le chlorure en solution alcoolique dans ce sens; au contraire il se forme ici comme produit principal l'éther éthylique de l'acide picrique; substance formant des aiguilles jaunes, assez longues, qui fondent à 78°.5.

L'amine a donc réagi comme alcali; car selon M. Willgerodt (Ber. de Berlin XII, 1277) l'éther éthylique se forme quand on ajoute de la potasse solide à une solution alcoolique de chlorure de picryle.

M. van Romburgh se propose de chercher encore les conditions nécessaires pour la formation de la diisopropylpicramide.

---

**Synthèse de la trinitrophénylméthylnitramine,**

PAR M. P. VAN ROMBURGH.

---

Il y a six ans que je publiai dans ce Recueil [1]) les résultats d'un travail que j'avais entrepris pour étudier l'action de l'acide azotique sur les alkylanilines. Cette étude m'a fait découvrir une nouvelle classe de corps: les nitramines disubstituées, que l'on peut représenter par la formule:

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > Az . AzO_2.$$

M.M. FRANCHIMONT et KLOBBIE [2]) ont fait connaître, il y a quelque temps, les nitramines monosubstituées dans lesquelles l'atome d'hydrogène attachée à l'azote peut être substitué par des métaux p. e. le potassium et celui-ci à son tour par des groupes alkyl. Il m'a paru assez intéressant de préparer la trinitrophénylméthylnitramine par voie de synthèse, pour donner une affirmation complète à la formule, que j'avais proposée pour ce corps dans mon premier mémoire sur les nitramines.

Dans ce but j'ai fait réagir le chlorure de picryle sur le dérivé potassique de la méthylnitramine. En mélangeant les solutions de ces corps en quantité calculée on voit une coloration passagère en rouge et après peu de temps il se

---

1) T. II, p. 103.

2) Ce Rec. T. VII, p. 343.

forme un dépôt cristallin jaune. La réaction terminée on verse de l'eau dans la solution alcoolique afin de dissoudre le chlorure de potassium et de précipiter le produit formé, que l'on lave à l'eau et puis à l'alcool froid. Il se présente sous forme de petits cristaux d'un jaune pâle. Le point de fusion est à 127°.

L'analyse élémentaire a donné le résultat suivant:

0.2202 ont fourni 0.036 $H_2O$ et 0.2363 $CO_2$.

0.231 gr. donnèrent 49.6 c.c. dAz à 15°. Press. bar. 747 m.m. corr.

Donc:

| Trouvé. | | Théorie pour $C_7H_5Az_5O_8$ |
|---|---|---|
| 29.26 | C | 29.28 |
| 1.81 | H | 1.74 |
| 24.71 | Az | 24.4 |

Le produit obtenu se dissout dans les mêmes dissolvants et les cristaux formés dans ces solutions ont le même aspect que ceux de la trinitrophénylméthylnitramine obtenue par l'action de l'acide azotique sur la méthyl- et la diméthylaniline, dont il a aussi le point de fusion. L'ammoniaque et la potasse le colorent en rouge, une solution de carbonate de potassium le décompose à l'ébullition en dégageant des vapeurs alcalines. Le rendement dans la synthèse de la nitramine ne diffère pas sensiblement de celui qui est exigé par la théorie. La formule de la trinitrophénylméthylnitramine est donc représentée par:

$$C_6H_2\overset{6}{Az}O_2\overset{4}{Az}O_2\overset{2}{Az}O_2\overset{1}{Az}<\begin{matrix}CH_3\\AzO_2\end{matrix}.$$

Leide, février 1889.

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

## Sur l'éther éthylique et sur l'amide de l'acide cinchoninique,

PAR M.M. A. P. VAN DER KOLF et F. H. VAN LEENT.

A la demande de M. le Prof. S. HOOGEWERFF nous avons entrepris la préparation de l'amide de l'acide cinchoninique.

Nous l'avons obtenue en traitant l'éther éthylique de l'acide cinchoninique par de l'ammoniaque. Ces corps n'étant pas encore décrits à ce qu'il paraît, nous nous permettons de publier quelques détails sur leur préparation et sur leurs propriétés.

L'acide cinchoninique dont nous nous sommes servis avait été obtenu en partie de la fabrique de M. SCHUCHARDT à GÖRLITZ, en partie nous l'avions préparé nous-mêmes avec la cinchonine par le procédé de M. SKRAUP [1]).

1) Liebig's Ann. **201**, 294.

Dans l'espoir de saisir un produit intermédiaire la solution contenant l'acide chromique, l'acide sulfurique et la cinchonine fut chauffée au bain-marie. Une combinaison de l'acide cinchoninique avec l'acide dichromique se déposa en petits cristaux rouges, qui se décomposent par de l'eau bouillante

Pour la préparation de l'éther éthylique nous avons suivi la méthode connue de saturer par du gaz chlorhydrique de l'alcool absolu qui tient en suspension l'acide cinchoninique. En chauffant ensuite au bain-marie, l'acide cinchoninique se dissout et la solution contient l'éther combiné à l'acide chlorhydrique. On fait passer un courant d'air par la solution encore chaude pour chasser en partie l'acide chlorhydrique. On ajoute une solution de carbonate de soude en petit excès et l'on épuise la liqueur par de la benzine. De cette solution benzinique l'éther est obtenu comme une huile brune, qui, refroidie au-dessous de 0° C, se solidifie. De 33 grms de l'acide cinchoninique nous avons obtenu 21 grms de l'éther brut correspondant à 54 % du rendement théorique.

Un effort pour purifier l'éther par distillation a échoué; même sous une pression de 15 m.m. l'éther se décompose à 110° C. en dégageant des vapeurs de quinoleine. On obtient l'éther pur par une recristallisation réitérée dans l'éther sous forme de cristaux incolores, fusibles à 13° C. et appartenant probablement, selon les indications que M. le Prof. Behrens a bien voulu nous fournir, au système orthorhombique.

L'éther éthylique est très peu soluble dans l'eau, très soluble dans le chloroforme, la benzine et l'éther, peu soluble dans l'alcool absolu.

L'analyse de l'éther recristallisé, séché sur l'acide sulfurique donna les résultats suivants:

I. 0.2674 gr. donnèrent 0.7018 gr. $CO_2$ et 0.1384 gr. $H_2O$.
II. 0.3284 „ „ 0.8606 „ $CO_2$ „ 0.1638 „ $H_2O$.
III. 0.3599 „ „ 21.9 c.c. d'azote à 18° C. et sous 771.5 mm. = 0.0256 gr. d'azote.
IV. 0.2604 gr. donnèrent 14.9 c.c. d'azote à 12° C. sous 768.1 m.m. = 0.01803 gr. d'azote.

---

en acide cinchoninique et acide chromique. Le dosage du chrome dans la substance séchée sur l'acide sulfurique donna:

0.1766 grms. donnèrent 0.0478 grms. $Cr_2O_3$

| Calculé pour $(C_9H_6Az.COOH)_2 . H_2Cr_2O_7$ | Trouvé. |
|---|---|
| Cr: 18.59 % | Cr: 18.57 %. |

| Calculé pour | Trouvé. | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{12}H_{11}AzO_2$ | I | II | III | IV |
| C: 71.62 | 71.57 | 71.47 | — | — |
| H: 5.48 | 5.76 | 5.54 | — | — |
| Az: 6.98 | — | — | 7.13 | 6.92 |

Les analyses I et III se rapportent à la première, les analyses II et IV à une autre préparation de l'éther.

L'éther se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique. En évaporant cette solution on obtient des cristaux, que nous n'avons pas analysés et qui sont probablement la combinaison de l'éther avec l'acide chlorhydrique.

Nous avons préparé en outre les combinaisons avec le chlorure mercurique et avec le chlorure platinique.

La combinaison avec $HgCl_2$ est peu soluble dans l'eau et cristallise sous forme de petites aiguilles incolores, fusibles à 153° C., quand une solution aqueuse et chaude de $HgCl_2$ est additionnée d'une solution de l'éther éthylique dans l'acide chlorhydrique.

Le mercure fut dosé dans la substance séchée sur l'acide sulfurique.

I. 0.1416 gr. donnèrent 0.0700 gr. HgS
II. 0.0862 „ „ 0.0430 „ HgS

| Calculé pour | Trouvé. | |
|---|---|---|
| $C_{12}H_{11}AzO_2 . HgCl_2$ | I | II |
| Hg: 42.4 | 42.6 | 42.9 |

Le chloroplatinate de l'éther éthylique est soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide. Il se dépose de la solution chaude sous forme d'aiguilles orthorhombiques jaune orange, sans eau de cristallisation et fusibles à 204° C. Pour l'analyse le corps fut séché à 110° C.

I. 0.3618 gr. donnèrent 0.4714 gr. $CO_2$ et 0.1016 gr. $H_2O$
II. 0.7880 „ „ 23.8 c.c. d'azote à 14° C. et sous 744.1 m.m. = 0.02741 gr. d'azote.
III. 0.1206 gr. donnèrent 0.0290 gr. Pt
IV. 0.2543 „ „ 0.0609 „ Pt

| Calculé pour | | Trouvé. | | |
|---|---|---|---|---|
| $(C_{12}H_{11}AzO_2HCl)_2 . PtCl_4$ | I | II | II | IV |
| C: 35.46 | 35.53 | — | — | — |
| H: 2.96 | 3.12 | — | — | — |
| Az: 3.46 | — | 3.56 | — | — |
| Pt: 23.99 | — | — | 24.04 | 23.94 |

Nous nous sommes encore occupé de la préparation du produit d'addition de l'éther avec l'iodure d'éthyle en chauffant la solution de l'éther dans l'iodure d'éthyle en tube scellé à 100° C. durant quelques heures [1]).

La solution refroidie donne une masse cristalline rouge, très soluble dans l'alcool, le chloroforme et la benzine, peu soluble dans l'éther. Pour la purifier on la dissout dans l'alcool ou le chloroforme et l'on ajoute de l'éther. Il se forme un dépôt de petits prismes d'un brun foncé, fusibles à 85.°5 C. L'analyse fournit 63.2 et 62.9 % I, au lieu des 35.5 % de I calculé pour $C_{12}H_{11}AzO_2 . C_2H_5I$. L'étude de ce composé n'est pas encore terminée.

Pour obtenir l'amide de l'acide cinchoninique, l'éther fut chauffé à 100° C. en tube scellé avec de l'ammoniaque aqueuse saturée à 0° C. L'éther se dissout et après refroidissement la solution dépose les aiguilles blanches de l'amide. En opérant avec 2 gr. d'éther et en chauffant durant 6 heures à 100° C., nous avons obtenu 0.6 gr. de l'amide, correspondant à 35 % du rendement théorique. Après une recristallisation le point de fusion se trouve à 181° C.

L'amide se dissout facilement dans l'eau chaude et l'alcool à chaud; elle est peu soluble dans l'éther et le chloroforme, et insoluble dans la benzine.

Pour l'analyse l'amide fut séchée sur l'acide sulfurique:
I 0.3464 gr. donnèrent 0.8874 gr. $CO_2$ et 0.1514 gr. $H_2O$
II 0.1998 „ „ 27.8 c.c. d'azote à 14°.5 et sous 765.7 m.m. = 0.03288 gr. d'azote:

---

1) Hantzsch, Ber. d. D. Chem. Ges. XVII, 1020,

| Calculé pour | Trouvé. | |
|---|---|---|
| $C_{10}H_8OAz_2$ | I | II |
| C: 69.72 | 69.86 | — |
| H: 4.66 | 4.85 | — |
| Az: 16.30 | — | 16.45. |

L'amide se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique dilué. En versant cette solution dans une solution de l'acide chloroplatinique il se dépose après quelques instants de petites tablettes d'un beau rouge-orange fusibles de 250 à 255° C. en se décomposant.

Le platine fut dosé dans la substance, séchée à 110° C.

I 0.2471 gr. donnèrent 0.0649 gr. Pt.
II 0.2174 „ „ 0.0559 „ Pt.

| Calculé pour: | | |
|---|---|---|
| $(C_{10}H_8OAz_2 . HCl)_2 . PtCl_4$ | I | II |
| Pt: 26.10 | 26.26 | 25.98. |

Delft, février 1889. *Laboratoire de l'Ecole Polytechnique.*

**Contribution à la connaissance des dialkylurées non-symétriques.**

PAR M. K. H. M. VAN DER ZANDE.

---

## Introduction.

Les dialkylurées non-symétriques n'étaient que très peu étudiées jusqu'ici; deux de ces corps, la diméthyl- et la diéthylurée, avaient été préparés et décrits par M. FRANCHIMONT, qui a étudié la décomposition de leurs azotates par l'acide azotique réel.

Dans cette réaction elles se conduisent d'une manière analogue aux dialkylamides des acides gras, à savoir, que le groupe $Az(C_nH_{2n+1})_2$ se combine au groupe $AzO_2$ de l'acide azotique, pour former une dialkylenitramine.

Selon cette décomposition on doit donc les considérer comme dialkylamides de l'acide amidoformique. Reste encore la question, s'il y aurait aussi des réactions, dans lesquelles elles se présenteraient comme amides d'un acide dialkylamidoformique.

Il est évident, qu'elles doivent se conduire quelquefois autrement que l'urée non substituée; p. e. dans les cas, où les atomes d'hydrogène des deux groupes $AzH_2$ de l'urée prennent part à la réaction; mais il faut s'attendre à des différences aussi dans d'autres cas, où l'influence des groupes alkyle se fait connaître.

C'est pourquoi l'on étudia, non seulement la diméthyl- et la diéthylurée de plus près, mais aussi la dipropyl- et la diisopropylurée furent préparées, dans l'espoir de contribuer à la connaissance de l'influence spécifique de ces groupes.

Ainsi j'ai étudié chez les quatre corps nommés la réaction de l'anhydride acétique, de l'acétaldéhyde, du chloral et de l'oenanthol; tandis que les combinaisons des urées avec les acides oxalique, picrique et azotique furent préparées, pour mieux les caractériser.

Qu'il me soit permis, de communiquer les résultats de ces expériences dans les pages suivantes.

---

## Préparation des dialkylurées non-symétriques, et de quelques unes de leurs combinaisons avec des acides.

Les termes déjà connus de cette série de corps sont préparés de la même manière, par laquelle on obtient ordinairement l'urée par excellence, à savoir par la synthèse de Wöhler: en évaporant une solution aqueuse contenant des quantités équivalentes d'isocyanate de potassium et de sulfate d'ammonium, et en séparant ensuite l'urée formée du sulfate de potassium par dissolution dans l'alcool absolu.

La diméthyl-, diéthyl- et dipropylurée peuvent être obtenues selon cette méthode en rendement presque théorique; mais dans la préparation de la diisopropylurée il se présente une complication, qui diminue la quantité formée de cette urée jusqu'à environ 15 % de la théorie; cette anomalité sera éclairée en quelque sorte dans la déscription spéciale de la diisopropylurée.

---

*Diméthylurée* $CO<\begin{matrix}Az(CH_3)_2\\AzH_2\end{matrix}$

Cette substance a été décrite par M. Franchimont [1]); j'ai encore préparé ses combinaisons avec les acides oxalique et picrique; celle qui a été faite avec l'acide azotique est nommée dans le travail cité.

Quand on ajoute à une solution saturée aqueuse de l'urée une solution pareille de l'acide oxalique en excès il se précipite une substance blanche et cristalline. Recristallisée de l'eau, elle forme des plaques plus ou moins grandes, qui se décomposent à 105°, et qui deviennent opaques à l'air. Elle donna le résultat suivant par l'analyse:

0.1989 gr. donnèrent 0.116 gr. d'$H_2O$ et 0.2214 gr. d'$CO_2$
0.2015 „ „ 25.5 c.c. d'Az. à 20° et 762.2 m.m. (c)

| donc trouvé | | calculé pour $C_3H_8Az_2O.C_2H_2O_4.H_2O$. |
|---|---|---|
| 30.36 | C | 30.61 |
| 6.49 | H | 6.12 |
| 14.52 | Az | 14.29 |

La combinaison de l'urée ordinaire avec l'acide oxalique, obtenue de la même manière, est d'une autre composition, à savoir: $2COAz_2H_4.1C_2H_2O_4$.

La diméthylurée se combine à l'acide picrique quand on dissout dans l'eau bouillante les quantités des deux corps, calculées pour 1 mol. à 1 mol.; au refroidissement il se dépose une matière jaune, qui, recristallisée d'eau, forme de petites plaques, fondant sous décomposition à 130°.

Le dosage d'azote me fournit les chiffres suivants:

0.2016 gr. donnèrent 38.4 c.c. d'Az. à 16° et 768 m.m. (c)

| donc trouvé: | | calculé pour $C_3H_8Az_2O.C_6H_3Az_3O_7$. |
|---|---|---|
| 22.42 % | Az | 22,09 |

1) Ce Recueil. 2. 121.

Par conséquent il s'est formé ici une combinaison analogue à celle de l'urée p. e.

Le fait, que la diméthylurée a un point de fusion si élevé (180°, tandisque celui de l'urée est 132° et de la diéthylurée 74°), et qu'elle forme une autre combinaison avec l'acide oxalique, que l'urée dans les mêmes circonstances, mena à l'idée qu'elle était peut-être une substance du poids moléculaire double, celui de l'urée et de la diéthylurée étant simple. C'est pourquoi j'ai déterminé le poids moléculaire selon la méthode de M. Raoult. Une détermination avec l'urée elle-même dans l'acide acétique ayant montré que celle-ci cause dans une solution diluée l'abaissement calculé pour le poids moléculaire simple [1]), celui de la diméthylurée fut déterminé dans le même dissolvant. Voici les résultats.

Poids de l'acide acétique 100.3 gr. Point de congélation: 13°.75 [2]).

| Poids de subst. | Point de congél. | Abaissem. | A [3]). | Poids mol. trouvé. | Poids mol. calculé. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.501 | 13°.55 | 0.2 | 0.4 | 97.5 | 88 |
| 0.5 | 13°.34 | 0.21 | 0.421 | 92.6 | |
| 0.42 | 13°.14 | 0.2 | 0.408 | 95.6 | |

Les chiffres trouvés se rapprochent donc assez bien de la théorie, surtout quand on sait que le thermomètre employé n'était divisé qu'en $^1/_{10}$ de degrés. En tous cas ces déterminations décident pour le poids moléculaire simple de la diméthylurée.

---

1) Puisqu'on trouve noté dans quelques prix-courants allemands de produits chimiques l'urée acétique, je me suis convaincu qu'en faisant cristalliser l'urée de sa solution dans l'acide acétique chaud, l'on obtient un produit déliquescent, qui, après avoir été comprimé entre papier buvard, contient de l'acide acétique en quantité notable, qu'il semble perdre assez facilement.

2) Moyenne de trois observations, et qui concerne aussi les autres points de congélation.

3) Voir Raoult. Ann. Chim. Phys. [6] 2. 69.

*Diéthylurée.* $CO<\begin{matrix}Az(C_2H_5)_2\\AzH_2\end{matrix}$

Cette combinaison, mentionnée en passant par M. VOLHARD [1]), fut obtenue par M. FRANCHIMONT [2]) de la manière décrite, et plus tard aussi par M. HALLER [3]).

En préparant cette urée, on observe continuellement pendant l'évaporation une faible odeur d'amine. Pour en éviter la perte, je tâchai de préparer l'urée en vase clos, avec une solution aqueuse de quantités équivalentes de KAzCO et de sulfate d'amine. Mais après avoir chauffé trois heures à 100°, la même odeur d'amine se produisit encore dans l'évaporation était plus coloré. Du reste ce rendement est et le résidu si satisfaisant, que la perte ne peut être que très petite.

L'urée, entièrement purifiée par des recristallisations dans l'éther, forme des aiguilles plates flexibles, pointues au bout, qui deviennent quelquefois très longues; leur point de fusion est à 74°. De l'alcool elle se dépose, seulement après évaporation presque totale dans l'exsiccateur, en forme de grandes plaques minces, hexagones. Sa solubilité dans l'eau est extraordinaire, elle est déliquescente à l'air humide; aussi dans l'alcool, la benzine et l'essence de pétrole elle se dissout très facilement; moins dans l'éther, qui est le liquide le plus apte à la purifier; à 22° dans 100 gr. d'éther se dissolvent 2.61 gr. de l'urée; à 26° 3.52 gr., et à l'ébullition la solubilité s'accroît encore notablement.

L'analyse de la diéthylurée donna le résultat suivant.

0.2057 gr. donnèrent 0.3876 gr. de $CO_2$ et 0.197 gr. d'$H_2O$
0.2110 „ „ 44.3 c. c. d'Az. à 18° et 762 m.m. (c)

| donc trouvé | | calculé pour $C_5H_{12}Az_2O$. |
|---|---|---|
| 51.40 | C | 51.73 |
| 10.64 | H | 10.34 |
| 24.32 | Az | 24.14 |

1) Ann. d. Chem. **119**. 360.
2) Ce Recueil. **2**, 122.
3) Compt. rend. **102**. 975.

J'ai préparé encore l'oxalate et le picrate.

L'oxalate, obtenu de la même manière que celui de la diméthylurée, forme des cristaux qui se décomposent à 122°.

Il donna par l'analyse:

0.2449 gr. donnèrent 0.4029 gr. de $CO_2$ et 0.1836 gr. d'$H_2O$
0.2018 „ „ 30.8 c.c. d'Az. à 21° et 767.6 m.m. (c)

| donc trouvé | | calculé pour $2C_5H_{12}Az_2O.1C_2H_2O_4$. |
|---|---|---|
| 44.87 | C | 44.72 |
| 8.33 | H | 8.08 |
| 17.55 | Az | 17.39 |

Ici s'est donc formé une combinaison analogue à celle de l'urée elle même.

Le picrate fut préparé en mêlant des solutions aqueuses saturées de l'urée et de l'acide picrique; alors il se précipite une substance jaune, qui, recristallisée dans l'eau, fond à 135° sous décomposition. Le dosage d'azote donna:

0.2008 gr. donnèrent 35.6 c.c. d'Az. à 20° et 760.6 m.m. (c)

| donc trouvé | | calculé pour $C_5H_{12}Az_2O.C_6H_3Az_3O_7$. |
|---|---|---|
| 20.25 | Az | 20.29 |

De cette urée j'ai aussi déterminé le poids moléculaire selon M. Raoult. Voici les résultats.

Poids de l'acide acétique 101.6 gr. Point de congélation 13.51 [1]).

| Poids de subst. | Point de congél. | Abaissem. | A [2]). | M trouvé | M théorie |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.539 | 13°.39 | 0°.12 | 0.226 | 173 | 116 |
| 0.482 | 13°.23 | 0°.16 | 0.337 | 116 | |
| 0.522 | 13°.04 | 0°.19 | 0.37 | 105 | |
| 0.486 | 12°.88 | 0°.16 | 0.334 | 117 | |

La première fois j'obtins donc un chiffre trop élevé pour

1) Voir les notes 1 en 2 à la page 225.
2) idem. idem.

le poids moléculaire, ce qu'on observe d'ailleurs généralement dans les substances hygroscopiques.

Avant de me servir de l'acide acétique, j'ai tâché d'employer la benzine comme dissolvant; mais les résultats obtenus n'étaient pas du tout concordants, même après purification de la benzine, jusqu'à ce qu'elle montrât le point de congélation 5°.17.

---

*Dipropylurée.* $CO<\begin{matrix}Az(CH_2—CH_2—CH_3)_2\\AzH_2\end{matrix}$

Elle fut préparée de la manière décrite, avec une dipropylamine provenant de la fabrique de M. Kahlbaum, bouillant de 110—112°.

Ce point d'ébullition diffère notablement de celui qui a été donné par M. Vincent [1]), à savoir 97°.5 (corr.). Donc j'ai transformé mon amine en nitrosamine, qui bouillit à environ 200°, et décomposé celle-ci par l'acide chlorhydrique fort. L'amine, mise en liberté ensuite par la potasse, montra cependant le même point d'ébullition qu'auparavant, et me donna la même urée.

Le rendement est un peu plus faible ici que chez la diméthyl- et la diéthylurée; aussi l'odeur d'amine durant l'évaporation est beaucoup plus sensible, surtout à la fin de l'opération.

On peut purifier cette urée comme la diéthyl-, par dissolution dans l'éther, qui laisse quelques sels que l'extrait alcoolique renferme encore après l'évaporation de l'alcool, et pression du résidu entre papier buvard. Mais à une recristallisation on peut seulement se servir de l'essence de pétrole, car dans tous les dissolvants l'urée est extraordi-

---

1) Compt. rend. **103**, 208.

nairement soluble: dans l'eau à tel point, qu'elle se liquéfie en peu de temps à l'air humide; dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, l'éther acétique, l'essence de pétrole. Seulement du dernier liquide elle se dépose avant qu'il soit évaporé entièrement, et alors elle forme des aiguilles plus ou moins fines, à point de fusion de 76°, après être desséchée, dans un courant d'air sec.

L'analyse me donna les résultats suivants:

0.2474 gr. donnèrent 0.5271 gr. de $CO_2$ et 0.2515 gr. d'$H_2O$
0.2461 „ „ 0.5188 „ „ „ „ 0.2537 „ „
0.2021 „ „ 35 c.c. d'Az à 19°.5 et 753.5 m.m. (c)

| donc trouvé | | | calculé pour $C_7H_{16}Az_2O$. |
|---|---|---|---|
| 58.15 | 57.98 | C | 58.33 |
| 11.28 | 11.45 | H | 11.11 |
| 19.69 | | Az. | 19.44 |

La combinaison avec l'acide oxalique fut préparée et purifiée comme celles des urées déjà décrites; elle forme des aiguilles, qui fondent à 103°.

Voici les résultats de l'analyse:

0.2532 gr. donnèrent 0.4711 gr. de $CO_2$ et 0.2084 gr. d'$H_2O$
0.2003 „ „ 25.2 c.c. d'Az. à 18° et 766 m.m. (c)

| donc trouvé | | calculé pour $2C_7H_{16}Az_2O . 1C_2H_2O_4$. |
|---|---|---|
| 50.74 | C | 50.79 |
| 9.15 | H | 8.99 |
| 14.65 | Az | 14.81 |

Le picrate se dépose en forme d'aiguilles jaunes, fines, très longues, quand on laisse refroidir une solution dans l'eau bouillante de quantités équivalentes de l'urée et d'acide picrique; le point de fusion est trouvé à 135°. Un dosage d'azote prouve, qu'il se forme une combinaison d'une mol. d'urée avec une mol. d'acide picrique.

0.1984 gr. donnèrent 32.4 c.c. d'Az. à 18° et 768 m.m. (c)

| donc trouvé | | calculé pour $C_7H_{16}Az_2O . C_6H_3Az_3O_7$. |
|---|---|---|
| 19.06 | Az | 18.76 |

J'ai tâché aussi d'obtenir un azotate. En ajoutant à une solution aqueuse concentrée de l'urée la quantité d'acide azotique, calculée pour une mol. sur une mol. d'urée, j'observai la séparation d'un liquide lourd, qui se dissout dans plus d'eau. (Dans une expérience spéciale, j'ai séparé cette huile et l'ai séché dans l'exsiccateur; selon l'analyse elle serait un mélange d'azotate avec de l'urée inaltérée).

Aprés être resté quelques jours dans l'exsiccateur évacué, le liquide visqueux, privé d'eau, se cristallisa pour une grande partie, quand la température de l'air fut basse. Pressée entre papier buvard, à l'air quand il gelait, la substance formée redevint liquide à une température plus élevée; refroidie elle se solidifia de nouveau. Analysée à l'état liquide, elle donna le résultat suivant:

0.3348 gr. donnèrent 0.2175 gr. d'$H_2O$ et 0.3861 gr. de $CO_2$
0.1551 „ „ 27.3 c.c. d'Az. à 18° et 767.2 m.m. (c)

| donc trouvé | | calculé pour $C_7H_{16}Az_2O.2HAzO_3$. |
|---|---|---|
| 31.45 | C | 31.11 |
| 7.22 | H | 6.67 |
| 20.50 | Az | 20.74 |

Il semble donc, qu'il se soit formé une combinaison de deux mol. d'acide avec une mol. d'urée; les efforts pour préparer un azotate normal, ne réussirent pas.

---

*Diisopropylurée.* $CO<\begin{matrix}Az\left(CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)\\AzH_2\end{matrix}$

Comme je l'ai dit ci-dessus, il se présentait une difficulté dans la préparation de cette urée, qui diminuait de beaucoup le rendement.

Je me servis de la diisopropylamine, obtenue selon la

méthode que j'ai decrite [1]). Quand le sulfate de cette amine fut mêlé en solution aqueuse avec une solution de KAzCO, et évaporé, à une certaine concentration un dégagement d'amine commença, qui augmenta continuellement; l'évaporation étant poussée jusqu'à siccité, et le résidu étant épuisé par l'alcool bouillant, celui-ci ne laissa, après être chassé au bain-marie, qu'une petite quantité d'une substance insoluble dans l'éther, propriété qu'on ne pouvait supposer pour la diisopropylurée.

Dans une autre expérience je remarquais, que les produits gazeux de la décomposition étaient de l'ammoniaque, de l'amine et du dioxyde de carbone. Donc on doit admettre que l'isocyanate de diisopropylamine, formé dans la première phase de la réaction [2]), est décomposé par l'eau de la même manière que KAzCO.

Une répétition de l'expérience avec une quantité plus petite d'amine (5 gr.) montra, que la décomposition n'est pas totale, quand on évapore au plus vite que possible, tandis qu'on ajoute de l'alcool quand le développement d'amine devient fort, pour chauffer ainsi avec de l'alcool dilué.

En opérant de cette manière j'obtins de 5 gr. d'amine environ 0.5 gr. d'une substance soluble dans l'éther et fondant à 100°, qui donna par le dosage d'azote le juste chiffre pour la diisopropylurée.

De différentes manières j'ai tâché d'améliorer le rendement: j'ai opéré p. e. en vase clos; j'ai chauffé durant des heures le KAzCO tout finement pulvérisé avec une solution alcoolique de sulfate d'amine, mais sans obtenir de bon résultat; donc je revins à la méthode décrite, et je préparai ainsi plusieurs grammes de l'urée.

Celle-ci se cristallise par évaporation lente de l'éther en de très beaux cristaux, probablement du système asymétrique; le point de fusion est 103°.

---

1) Ce Recueil 8. 202.

2) Ceci est prouvé quand on mêle des solutions concentrées de KAzCO et de sulfate d'amiue; alors se dépose immédiatement $K_2SO_4$.

L'analyse donna le résultat suivant:

0.2490 gr. donnèrent 0.5320 gr. de $CO_2$ et 0.2475 gr. d'$H_2O$
0.2293 „ „ 0.4892 „ „ „ 0.2371 „ „
0.2039 „ „ 34.9 c.c. d. Az. à 20° et 765.3 m.m. (c)

| donc trouvé | | | calculé pour $C_7H_{16}Az_2O$. |
|---|---|---|---|
| 58.28 | 58.19 | C | 58.33 |
| 11.05 | 11.48 | H | 11.11 |
| | 19.72 | Az | 19.44 |

La diisopropylurée est très soluble dans l'eau et l'alcool; aussi dans le chloroforme et l'essence d'pétrole; dans l'éther ordinaire beaucoup moins que la dipropylurée, environ comme la diéthylurée.

J'ai préparé les combinaisons avec les acides oxalique, picrique et azotique.

La première, obtenue comme celle des autres urées, fut recristallisée de l'alcool, parce que la solution aqueuse se décompose à l'ébullition. Elle forme des aiguilles fines, qui se décomposent à 111°. Voici le résultat de l'analyse:

0.2476 gr. donnèrent 0.4622 gr. de $CO_2$ et 0.2058 gr. d'$H_2O$
0.1982 „ „ 26.1 c.c. d'Az. à 17° et 755.7 m.m. (c)

| donc trouvé | | calculé pour $2C_7H_{16}Az_2O . 1C_2H_2O_4$ |
|---|---|---|
| 50.88 | C | 50.79 |
| 9.23 | H | 8.99 |
| 15.18 | Az | 14.81 |

Le picrate fut préparé avec une solution alcoolique des deux composants en quantité d'une mol. de l'une sur une de l'autre. Il forme des aiguilles jaune clair, fondant à 134° qui donnèrent par le dosage d'azote les chiffres suivants:

0.2007 gr. fournirent 33 c.c. d'Az. à 20° et 769.3 m.m. (c)

| donc trouvé | | calculé pour $C_7H_{16}Az_2O . C_6H_3Az_2O_7$. |
|---|---|---|
| 19.03 | $A_3$ | 18.76 |

L'azotate de cette urée, obtenu par évaporation dans l'exsiccateur d'une solution aqueuse de quantités équivalentes d'acide azotique et d'urée, fond à 79° et donna par l'analyse:

0.2072 gr. donnèrent 0.3027 gr. de $CO_2$ et 0.1617 gr. d'$H_2O$
0.2000 „ „ 35.7 c.c. d'Az. à 15°5 et 746 m.m. (c).

| donc trouvé | | calculé pour $C_7H_{16}Az_2O.HAzO_3$ |
|---|---|---|
| 39.87 | C | 40.58 |
| 8.67 | H | 8.21 |
| 20.47 | Az | 20.29 |

---

## Action de l'anhydride acétique sur les dialkylurées asymétriques.

Les acides amidés et les amides diffèrent notablement par la réaction de l'anhydride acétique, tandis que les premiers donnent des dérivés acétyliques, l'acétamide perd sous l'influence de l'anhydride une mol. d'$H_2O$, et donne de l'acétonitrile, déjà à froid [1]).

Pour la réponse sur la question, mentionnée dans l'introduction, cette réaction pût donc peut-être fournir des données.

Une expérience préliminaire ayant montré, que la diméthylurée réagit avec l'anhydride acétique quand on chauffe jusqu'à l'ébullition, et qu'un des produits est une substance avec toutes les propriétés de l'acide isocyanurique, j'ai étudié cette réaction plus en détails.

La formation de l'acide isocyanurique fait espérer aussi celle de la diméthylacétamide, substance obtenue déjà par M. Franchimont [2]), et bouillant selon ce savant à 165°.5.

J'ai donc opéré comme voici: 7 grammes de diméthylurée furent chauffées au réfrigérant ascendant avec la quantité calculée pour une mol. d'anhydride acétique. L'urée se dissout et déjà avant l'ébullition a lieu une réaction violente qui se termine en peu de temps, et l'acide isocyanurique se

1) Ce Recueil 2. 345; et observation inédite de M. Franchimont.
2) Ce Rec. 2. 332.

dépose; après avoir bouilli encore quelques minutes je laissa refroidir, et ensuite le liquide fut décanté de la lourde poudre de l'acide isocyanurique.

Celui-ci fut lavé avec de l'éther, recristallisé d'eau bouillante, desséché à 120° et analysé. Voici les résultats:

0.2012 gr. donnèrent 0.2025 gr. de $CO_2$ et 0.0465 gr. d'$H_2O$
0.1987 „ „ 56.7 c.c. d'Az. à 19° et 758 m.m. (c)

| donc trouvé | | calculé pour HCAzO |
|---|---|---|
| 27.47 | C | 27.91 |
| 2.57 | H | 2.33 |
| 32.72 | Az | 32.56 |

Il donne aussi très nettement la réaction de Wöhler, avec $AzH_3$ et $CuSO_4$; donc la formation de l'acide isocyanurique est certaine; la quantité obtenue, 3 gr., est presque celle qu'exige la théorie, à savoir 3.4 gr.

Quant à la diméthylacétamide, elle devait se trouver dans le liquide décanté; celui-ci fut fractionné; la température s'éleva très vite à 160° (donc il ne se forma pas d'acide acétique en quantité notable) et la fraction 160—170° — la plupart du liquide — fut distillée encore une fois. La partie bouillant maintenant de 163—168° donna par le dosage d'azote un chiffre trop faible pour la diméthylacétamide; croyant que ceci était causé par un peu d'anhydride acétique, je la traitai en solution éthérique avec une solution saturée de $K_2CO_3$, filtrai et chassai l'éther au bain-marie. Le résidu, bouillant de 165—167° se fit connaître pour de la diméthylacétamide à l'état pur:

0.2652 gr. donnèrent 0.5360 gr. de $CO_2$ et 0.2521 gr. d'$H_2O$
0.2162 „ „ 29.8 c.c. d'Az. à 17° et 767.5 m.m. (c)

| donc trouvé | | calculé pour $CH_3—CO—Az(CH_3)_2$ |
|---|---|---|
| 55.13 | C | 55.17 |
| 10.56 | H | 10.35 |
| 16.16 | Az | 16.09 |

La formation de la diméthylacétamide est donc aussi

prouvée; elle se forme en quantité très notable. Je puis ajouter encore que le liquide bout entièrement au-dessous de 180°; donc il ne s'était pas formé de diacétamide.

Dans la diéthylurée j'ai constaté la même décomposition que dans la diméthylurée, il se forme à l'ébullition de l'anhydride une substance solide, qui se fit connaître par les réactions et l'analyse pour de l'acide isocyanurique. Dans la dipropyl- et la diisopropylurée je me convainquis seulement de ce fait par la réaction de Wöhler. La manière selon laquelle l'anhydride acétique réagit me semble donc démontrée suffisamment; et je veux fixer l'attention sur la différence que les dialkylurées montrent à ce point avec l'urée non substituée.

Selon M. Geuther [1]) celle-ci donne de l'acétylurée, et quand on fait bouillir longtemps avec l'anhydride il se forme aussi un peu d'acide isocyanurique M. Hofmann [2]) mentionne qu'il se forme de l'acétamide et de la diacétamide par un chauffage prolongé.

J'ai répété cette réaction dans les mêmes circonstances que chez les dialkylurées. En chauffant l'urée avec la quantité équivalente d'anhydride acétique, j'observai déjà à chaud la formation d'une substance solide, qui était de l'acétylurée selon le point de fusion (212°) et l'analyse.

Le rendement est très bon, de sorte qu'il me semble que cette méthode puisse mieux servir à la préparation de l'acétylurée que celle avec le chlorure d'acétyle, qui seule est citée dans quelques traités et dictionnaires.

Je me propose de revenir sur les faits mentionnés dans ce chapître.

---

1) Jenaische. Zeitschr. f. Med. u. Naturw. 4. 1; Zeitschr. f Chem. '68, 299.
2) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 14. 2733.

## Action de l'acétaldéhyde.

M. Schiff [1]) à étudié l'action de l'aldéhyde sur l'urée elle même, et a obtenu une substance à laquelle il donne la formule $CH_3—CH<^{AzH}_{AzH}>CO$: éthylidèneurée.

Or les dialkylurées ne pouvant donner un tel corps, la question était de savoir comment réagissent-elles avec l'aldéhyde.

La diméthylurée fut traitée en solution aqueuse et alcoolique avec de l'aldéhyde pure, préparée par la dépolymérisation de la paraldéhyde avec le bromure de mercure [2]); mais dans les deux cas je ne pus trouver après deux jours que l'urée inaltérée, comme l'indiquèrent le point de fusion, et le dosage d'azote. Un meilleur résultat fut obtenu quand j'ajoutai dans un matras de l'aldéhyde en excès à l'urée très finement pulvérisée, et laissai le matras bien fermé, en secouant de temps en temps.

Dans deux jours la lourde poudre d'urée fut transformée en une substance très volumineuse, composée de petites aiguilles fines; celle-ci fut filtrée à la trompe, lavée avec de l'éther et recristallisée par l'éther acétique, pour la séparer d'un peu de diméthylurée non attaquée; on l'obtient alors en forme d'un feutre très léger, fondant à 160° avec coloration en brun, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther acétique à chaud, moins dans la benzine et pas dans l'éther ordinaire.

L'analyse donna le résultat suivant:

0.2602 gr. donnèrent 0.455 gr. de $CO_2$ et 0.2132 gr. $dH_2O$
0.2012 „ „ 48 c.c. d'Az. à 17° et 768 m.m. (c)

| donc trouvé: | | calculé pour $CH_3–CH[AzH–CO–Az(CH_3)_2]_2$. |
|---|---|---|
| 47.69 | C | 47.52 |
| 9.11 | H | 8.91 |
| 27.98 | Az | 27.72 |

1) Ann. d. Chem. **151**. 186.
2) Franchimont. Ce Recueil **1**. 240.

Pour un produit additionnel, et un corps de la formule $CH_3—CH=Az—CO—Az(CH_3)_2$ on calcule de tout autres chiffres; et la substance nommée ci-dessus est donc formée indubitablement. D'ailleurs ce n'est pas étonnant quand on se rappelle que M. Schiff [1]) a obtenu avec l'urée elle même et d'autres aldéhydes, p. e. l'oenanthol et la benzaldéhyde, des substances d'une constitution analogue.

La diéthylurée ne réagit non plus que la diméthylurée avec l'aldéhyde en solution alcoolique, mais immédiatement quand on en emploie une telle dans l'éther; une solution de l'urée dans ce dissolvant, pourvue d'un excès d'aldéhyde pur, et laissée un jour à soi, dépose, à mesure que l'éther s'évapore, des cristaux d'une apparence différente de celle de la diéthylurée.

Lavée avec de l'éther et recristallisée d'un mélange d'alcool et d'éther par évaporation lente, cette substance forme de longues aiguilles plates, fondant à 144°, très solubles dans l'alcool et la benzine et beaucoup moins dans l'éther.

L'analyse prouva qu'un produit analogue à celui de la diméthylurée, a pris naissance.

0.2028 gr. donnèrent 0.4160 gr. de $CO_2$ et 0.1910 gr. d'$H_2O$
0.2022 „ „ 0.4146 „ „ „ 0.1872 „ „
0.2063 „ „ 40.2 c.c. d'Az. à 22° et 759.6 m.m. (c)

| donc trouvé: | | | calculé pour $CH_3–CH[AzH–CO–Az(C_2H_3)_2]_2$. |
|---|---|---|---|
| 55.94 | 55.92 | C | 55.81 |
| 10.46 | 10.29 | H | 10.08 |
| | 22.06 | Az | 21.71 |

Une telle substance est obtenue aussi avec la dipropyl- et la diisopropylurée en opérant comme avec la diéthylurée.

Celle de la dipropylurée fond après recristallisation dans un peu d'éther, où elle se dissout très facilement, à 113°. Voici l'analyse:

---

1) Ann. d. Chem. **151**. 186.

0.2608 gr. donnèrent 0.5816 gr. de $CO_2$ et 0.2571 gr. d'$H_2O$.
0.2053 „ „ 31.4 cc. d'Az à 18° et 763.6 m.m. (c).

| donc trouvé | | calculé pour $CH_3-CH[AzH-CO-Az(C_3H_7)]_2$. |
|---|---|---|
| 60.82 | C | 61.15 |
| 10.96 | H | 10.83 |
| 17.75 | Az | 17.83 |

Le produit, obtenu avec la diisopropylurée, forme des aiguilles fines, fondant après purification par l'éther, à 147°. L'analyse fournit ce résultat:

0.1484 gr. donnèrent 0.3325 gr. de $CO_2$ et 0.1504 gr d'$H_2O$.
0.2002 „ „ 31.4 cc. d'Az à 18° et 758.9 m.m. (c).

| donc trouvé | | calculé pour $CH_3-CH[AzH-CO-Az(C_3H_7)]_2$. |
|---|---|---|
| 61.11 | C | 61.15 |
| 11.24 | H | 10.80 |
| 18.09 | Az | 17.83 |

Tous les produits de condensation décrits ici ne sont que très peu décomposés par l'eau bouillante, mais immédiatement par un chauffage avec des acides et des alcalis dilués; dans le premier cas l'odeur pénétrante de l'aldéhyde se fait connaître, avec des alcalis il se forme des résines d'aldéhyde. Une solution alcoolique contenant 5 % environ de la substance, obtenue avec la diméthylurée, fut examinée sur son pouvoir rotatoire, dans l'appareil à pénombre de LAURENT mais elle était entièrement inactive.

---

## Action du chloral.

Selon M. JACOBSEN [1]) l'urée non-substituée forme avec le choral en solution aqueuse deux produits: avec une solution d'urée très concentrée et un excès de chloral, il obtint une sub-

1) Ann. d. Chem. 157, 246.

stance composée de deux mol. de chloral et d'une mol. d'urée; l'urée étant en excès il se forme un produit additionnel d'une mol. d'urée et d'une mol. de chloral; les deux combinaisons sont décomposées en les chauffant avec des alcalis, non avec des acides dilués.

La diméthylurée fut traitée par moi en solution aqueuse concentrée avec une pareille d'hydrate de chloral; j'obtins ainsi deux produits. D'abord tout resta dissous, mais la nuit il se forma une substance en beaux cristaux grands et clairs, sur lesquels s'étaient déposés de plus petits, d'une autre apparence; les premiers fondaient à 74°, les autres à 156°.

En employant des solutions plus diluées d'urée et d'hydrate de chloral, je n'ai pu obtenir les cristaux du point de fus. 74°, seulement ceux du p. d. f. 156°.

Recristallisée de l'alcool cette substance fournit les résultats suivants par l'analyse:

0.1978 gr. donnèrent 0.1819 gr. de $CO_2$ et 0.0728 gr. d'$H_2O$.
0.1982 „ „ 20.8 cc. d'Az à 18°.5 et 757.5 m.m. (c).

| donc trouvé | | calculé pour $CCl_3-CH(OH)-AzH-CO.Az(CH_3)_2$. |
|---|---|---|
| 25.08 | C | 25.48 |
| 4.09 | H | 3.82 |
| 12.05 | Az | 11.89 |

Il s'est donc formé ici le produit additionnel de chloral et de diméthylurée.

Les cristaux du p. d. f. 74° deviennent opaques à l'air et perdent alors beaucoup en poids; leur formation a toujours lieu avant celle de l'autre produit, mais elle est restreinte à une petite quantité. Pressée entre papier buvard immédiatement après la formation cette matière fournit par l'analyse le résultat suivant:

0.2002 gr. donnèrent 19.65 cc. d'Az à 21° et 754.8 m.m. (c).

| donc trouvé. | | calculé pour $C_3H_8Az_2O+C_2H_3Cl_3O_2$. |
|---|---|---|
| 11.10 | Az | 11.05 |

Pour le produit décrit ci-dessus on calcule 11.89; pour un produit de 2 mol. de chloral et de 1 mol. d'urée: 7.31. La supposition la plus probable me semble être qu'ici il s'est

formé une combinaison moléculaire d'hydrate de chloral et de l'urée; car comme on le verra j'ai obtenu avec les autres dialkylurées en solution éthérique et le chloral, toujours un produit seulement, à savoir le produit additionnel simple.

Ainsi la diéthylurée donne, quand on ajoute à sa solution éthérique du chloral en excès, fraichement préparé d'hydrate de chloral par l'$H_2SO_4$ concentré, dans un jour une substance en forme de très beaux cristaux, fondant après lavage avec de l'éther à 142°, qui est le produit additionnel $CCl_3CH(OH)-AzH-CO-Az(C_2H_5)_2$, comme le prouve l'analyse:

0.1998 gr. donnèrent 0.2297 gr. de $CO_2$ et 0.0879 gr. d'$H_2O$.
0.2089 „ „ 20.1 cc. d'Az à 26° et 766.9 m.m. (c).

| donc trouvé. | | calculé pour $C_7H_{13}Az_2O_2Cl_3$. |
|---|---|---|
| 31.37 | C | 31.88 |
| 4.89 | H | 4.93 |
| 10.78 | Az | 10.63 |

Avec l'hydrate de chloral en solution éthérique il se forme le même produit, mais il se dépose maintenant après évaporation de l'éther.

La dipropylurée se comporte de la même manière; les cristaux formés dans la solution éthérique, pourvue de chloral en excès, après un jour, fondent à 128°, et me fournirent dans l'analyse les chiffres suivants:

0.2612 gr. donnèrent 0.3563 gr. de $CO_2$ et 0.1424 gr. d'$H_2O$.
0.2306 „ „ 19.2 cc. d'Az à 16° et 750.8 m.m. (c).

| donc trouvé | | calculé pour $CCl_3-CH(OH)-AzH-CO-Az(C_3H_7)_2$. |
|---|---|---|
| 37.19 | C | 37.05 |
| 6.05 | H | 5.83 |
| 9.52 | Az | 9.61 |

Un second produit fut obtenu en solution aqueuse; quand on mêle des solutions concentrées de l'urée et d'hydrate de chloral en quantités d'une mol. sur une, il se sépare une huile lourde, qui se solidifie sous l'eau après quelque temps, et fond alors à 51°:

0.2005 gr. de cette substance donnèrent 15.8 cc. d'Az. à 17° et 767 m.m. (c).

| donc trouvé | | calculé pour $C_7H_{16}Az_2O+C_2H_3Cl_3O_2$. |
|---|---|---|
| 9.23 | Az | 9.05 |

Elle paraît donc être une combinaison moléculaire de l'urée avec l'hydrate de chloral, ce qui est encore plus probable parce qu'elle se transforme spontanément en le produit du p. d. f. 128°.

La diisopropylurée donne en solution éthérique un produit, en forme de beaux cristaux, fondant à 121°, qui est le produit additionnel comme le prouve l'analyse.

0.2505 gr. donnèrent 0.3382 gr. de $CO_2$ et 0.1325 d'$H_2O$.
0.2008 „ „ 16.9 cc. d'Az à 15°.5 et 760.4 m.m. (c).

| donc trouvé | | calculé pour $CCl_3-CH(OH)-AzH-CO-Az(C_3H_7)_2$. |
|---|---|---|
| 36.82 | C | 37.05 |
| 5.88 | H | 5.83 |
| 9.83 | Az | 9.61 |

En solution aqueuse il se forme d'abord un produit huileux, qui se solidifie lentement.

Les corps décrits dans ce chapitre sont peu solubles dans l'eau et l'éther, bien dans l'alcool. En les bouillant avec de l'eau, ils ne sont pas décomposés, mais immédiatement avec des acides et des alcalis dilués, ce qui est prouvé par l'apparition de l'odeur de chloral dans l'un, et de celle du chloroforme dans l'autre cas.

Le produit obtenu avec la diméthylurée du p. d. f. 156° se montra en solution alcoolique concentrée entièrement inactive à la lumière polarisée.

## Action de l'oenanthol.

Comme je l'ai déjà dit en passant M. Schiff [1]) a obtenu avec l'urée elle-même et l'oenanthol une substance $C_7H_{14}[AzH-CO-AzH_2]_2$; mais il mentionne encore d'autres produits, formés de 2 mol. de l'oenanthol et de 3 mol. d'urée avec perte de 2 mol. d'$H_2O$; de 3 mol. et 4 mol., avec perte de 3 mol. d'$H_2O$, etc.; seulement deux de ces corps cependant sont cristallisés. Tous furent obtenus en solution alcoolique.

La diméthylurée ne semble pas réagir dans ce dissolvant avec l'oenanthol, même quand on chauffe quelque temps; l'addition d'une trace d'HCl est inutile aussi. Donc j'opérai de la manière qui m'avait donné un bon résultat chez l'acétaldéhyde; et il parut qu'une réaction eût lieu alors, car la poudre de l'urée se transformait en une matière volumineuse, tout comme chez l'acétaldéhyde.

Après quelques jours je filtrai à la trompe, et lavai avec de l'éther; la substance fondait à 139—140°, mais avec toutes les manières de purification je m'aperçus qu'elle se décompose très facilement et donne de la diméthylurée; une solution dans l'éther acétique déposa des aiguilles fondant à 180° et devenues insolubles; de même dans la benzine.

Analysée après une recristallisation rapide la substance donna des chiffres qui ne sont d'accord ni avec ceux d'un produit additionnel, ni avec ceux d'un produit de condensation.

Probablement il s'était formé ici un produit additionnel, qui perd dans le dissolvant de l'oenanthol, et qui fut donc analysé mêlé avec de l'urée; mais je n'ai pu l'obtenir à l'état pur.

Un meilleur résultat fut obtenu avec la diéthylurée. Une solution éthérique, pourvue d'un excès d'oenanthol fut évaporée, après avoir été laissée à soi quelque temps; il en résulta un sirop épais, qui commença à cristalliser après plusieurs jours.

La substance formée fut filtrée à la trompe, et débarrassée

---

1) Ann. d. Chem. **151**. 186.

d'oenanthol sur des plats poreux. Elle se compose alors d'aiguilles fines, qui se dissolvent très facilement dans tous les dissolvants employés. Recristallisée d'essence de pétrole, d'où elle se dépose après évaporation presque totale, elle fond à 95° et donna par l'analyse:

0.2518 gr. donnèrent 0.5808 gr. de $CO_2$ et 0.2538 gr. d'$H_2O$
0.2052 „ „ 29.3 c.c. d'Az. à 17°.5 et 762.8 m.m. (c)

| donc trouvé | | calculé pour $C_7H_{14}[AzH—CO—Az(C_2H_5)_2]_2$. |
|---|---|---|
| 62.91 | C | 62.23 |
| 11.20 | H | 10.98 |
| 16.59 | Az | 17.08 |

Quoique ces chiffres ne soient pas entièrement concordants avec la théorie, on ne peut douter, que la substance nommée ne se soit formée, surtout par le dosage d'azote.

Pour le produit additionnel on calcule: 62.61 C; 11.30 H, et 12.17 Az.; pour $C_7H_{14} = AzCO—Az(C_2H_5)_2$: 67.92 C; 11.32 H; 13.21 Az.

Avec la dipropylurée j'obtins de la même manière une substance, qui est un peu moins soluble dans l'éther, et qui, purifiée par ce dissolvant, fond à 113°.

Voici les résultats de l'analyse:

0.2362 gr. donnèrent 0.5673 qui de $CO_2$ et 0.2513 gr. d'$H_2O$
0.1786 „ „ 22.4 c.c. d'Az. à 16°.5 et 768 m.m. (c)

| donc trouvé | | calculé pour $C_7H_{14}[AzH—CO—Az(C_3H_7)_2]_2$. |
|---|---|---|
| 65.50 | C | 65.63 |
| 11.81 | H | 11.46 |
| 14.72 | Az. | 14.58 |

Des produits plus compliqués, comme M. Schiff les a préparés de l'urée elle même ne semblent pas se former avec les dialkylurées.

Je veux encore mentionner ici en peu de mots, quelques expériences, qui ne donnèrent aucun résultat.

Tandis que la benzaldéhyde donne selon M. SCHIFF [1]) avec l'urée non substituée différents produits de condensation, dont le plus simple est $C_6H_5—CH[AzH—CO.AzH_2]_2$ je n'ai pu obtenir un tel produit avec les dialkylurées; ni en solution alcoolique, ni dans l'éther, ni sans dissolvant et par un chauffage, même pas après addition d'une trace de HCl.

Les efforts pour condenser les urées avec des corps qui ont un groupe CO lié à deux atomes de carbone, p. e. l'acétone et l'acide lévulinique, ne réussirent non plus; ces expériences ne furent donc pas continuées.

---

## Conclusions.

Déjà dans l'introduction j'ai relevé, que l'action de l'acide azotique, selon le résultat obtenu chez la diméthyl- et la diéthylurée, caractérisent ces corps comme amides substituées de l'acide amidoformique.

Aussi la dipropyl- et la diisopropylurée furent examinées sous ce rapport et il se montra qu'elles étaient décomposées de la même manière que les deux autres; car ajoutées sous les mêmes circonstances à l'acide azotique réel bien refroidi, immédiatement un dégagement de $CO_2$ se montra chez toutes les deux, en quantité qui était presque celle qu'exige la théorie; l'acide n'étant pas refroidi, la réaction était plus violente, et le volume de gaz double; celui-ci se composait alors de $CO_2$ et d'$Az_2O$. (Une différence entre les deux isomères, comme elle est observée chez les acides propyl- et isopropylmalonique [2]) ne fut pas remarquée ici).

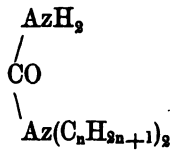
Il me semble donc permis d'accepter que cette décomposition des dialkylurées asymétriques par l'acide azotique est une réaction générale.

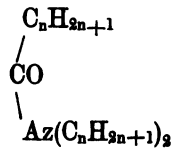
---

1) Ann. d. Chem. **161**. 186.

2) FRANCHIMONT. Ce Recueil, **4**. 396.

L'analogie, qu'elles montrent en cela avec beaucoup d'amides substituées de la série grasse, est exprimée dans les formules.




Si l'on pouvait encore prouver que le groupe $AzH_2$ des urées asymétriques montre plus d'analogie avec ce groupe dans les acides amidés qu'avec celui dans les amides, l'interprétation des urées comme amides substituées de l'acide amidoformique serait confirmée par là. Or j'ai déjà dit dans le chapitre sur l'action de l'anhydride acétique, que cette réaction diffère beaucoup chez les amides et les acides amidés, la manière dont elle se passe avec les dialkylurées n'est pas entièrement sûre: on pourrait admettre cependant, qu'il se forme d'abord un dérivé acétylique comme chez les acides amidés, les uréthanes et l'urée elle même, qui serait alors très instable dans les circonstances données, et qui se décomposerait en acide isocyanique (qui se polymérise) et en dialkylacétamide; seulement l'absence d'acide acétique parmi les produits de la réaction est étrange.

En tous cas il est certain, que la réaction ne se passe pas comme pour l'acétamide, et interprétée comme je l'ai indiqué, l'action de l'anhydride acétique mènerait donc à la même conclusion que celle de l'acide azotique.

Quant à l'action de l'acétaldéhyde, du chloral et de l'oenanthol, elle est tout à fait analogue à celle de l'acétamide, des uréthanes et de l'urée.

M. Schiff [1]) a obtenu avec l'acétaldéhyde et l'acétamide un produit de condensation:

$$CH_3—CH(AzH—CO—CH_3)_2$$

et avec le chloral un produit additionnel:

$$CCl_3—CH(OH).AzH—CO—CH_3$$

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 10. 168.

Pour les uréthanes M. Bischoff [1]) a démontré la même chose.

On peut donc dire, que cette réaction des atomes d'hydrogène, liés à l'azote, qu'on retrouve chez la plupart des dérivés de l'ammoniaque, n'est pas empêchée par l'influence du groupe CO, même quand celui-ci est lié à Az $(C_nH_{2n+1})_2$.

Mais cette réaction n'est pas une preuve contre l'interprétation des dialkylurées que j'ai nommée déjà quelques fois, aussi longtemps qu'on n'a pas de données sur l'action des acides amidés avec les aldéhydes, en particulier avec l'acétaldéhyde et le chloral.

Sur ce point je n'ai trouvé dans la littérature qu'une indication de M.M. Curtius et Lederer [2]), qui ont observé, quand ils firent bouillir le glycocolle avec des aldéhydes aromatiques, un dégagement de $CO_2$ et formation d'une amine, p. e. avec la benzaldéhyde: la benzylamine. Ils mentionnent aussi que la paraldéhyde ne réagit pas, même à l'ébullition.

Mais il me semble, que cette expérience n'avait pas dû être faite avec la paraldéhyde et avec le glycocolle libre, mais avec l'aldéhyde et l'éther de glycocolle, c'est pourquoi j'ai encore fait ce qui suit:

5 grammes d'éther de glycocolle préparés selon le précepte de M.M. Curtius et Goebel [3]), bouillant de 142°—150°, furent dissous dans une bonne quantité d'éther et on ajouta deux grammes d'acétaldéhyde pure. Après deux jours il se déposa quelques gouttes colorées en brun; le contenu du matras n'ayant plus l'odeur de l'aldéhyde, j'y ajoutai encore 2 gr.; la solution se colora plus et les gouttes augmentèrent. Après quelques jours l'éther fut chassé prudemment, et le résidu, qui ne déposa pas une substance solide, fut distillé dans le vide; de 85°—90° une petite quantité d'un liquide jaune passa, qui me donna à l'analyse des chiffres ni pour un produit additionnel, ni pour un autre de condensation.

---

1) Ber. 7. 628, 1078.
2) Ber. 19. 2462.
3) Journ. f. prakt. Chem. 37. 150.

Dans le matras il resta une masse résineuse fortement colorée.

Cette expérience ne donna donc point de résultat, mais elle est trop préliminaire, pour en conclure que les acides amidés ne réagissent pas avec l'aldéhyde.

Les dialkylurées asymétriques sont du reste tout-à-fait analogues aux acides amidés, et à l'urée elle même par la facilité de leur combinaison avec des acides; ils se font connaître ici comme des monamines; donc seulement un des deux groupes $AzH_2$ et $Az\ (C_nH_{2n+1})_2$ prend part à cette réaction, mais on ne saurait dire laquelle.

Jusqu'à ce qu'on ait découvert des faits certains, qui rendent impossible l'interprétation des dialkylurées asymétriques comme amides substituées de l'acide amidoformique, on doit donc les considérer comme telles.

Enfin je veux observer encore, que je n'ai rencontré dans les expériences décrites, aucun fait, qui puisse mener à l'opinion que les dialkylurées puissent aussi se conduire comme des corps avec la formule $C\begin{cases}Az(C_nH_{2n+1})_2\\ -OH\\ AzH\end{cases}$ et montrer ainsi de la „tautomérie."

Leide, Avril 1889.

**Sur la substitution des groupes alkyl, dans les alkylanilines dinitrées, par l'hydrogène au moyen de l'anhydride chromique.**

PAR M. P. VAN ROMBURGH.

---

## PREMIÈRE PARTIE.

Dans ma communication sur l'action de l'anhydride chromique sur la nitramine dérivant du tétranitrodiméthyldiamidodiphénylméthane [1]) j'ai démontré que le groupe nitro attaché à l'azote excerce une influence protectrice sur le groupe méthyle voisin. En faisant réagir cet agent oxydant sur des dérivés nitrés d'amines aromatiques secondaires et tertiaires, il y a oxydation des groupes alkyl qui sont substitués par l'hydrogène. J'ai examiné la réaction avec plusieurs amines aromatiques nitrées et je vais communiquer dans ce mémoire les résultats obtenus avec quelques dérivés de l'aniline, surtout avec les dialkyldinitro-anilines répondant à la formule:

$$C_6H_3Az\overset{4}{O}_2Az\overset{2}{O}_2Az\overset{1}{R}_2$$

On peut expliquer la réaction en admettant, ce qui est d'accord avec les résultats de l'expérience, qu'il se forme p. e. pour le cas de la dinitrodiéthylaniline comme produit intermédiaire:

---

1) Ce Rec. T. VII, p. 231.

$$C_6H_3(AzO_2)_2\ Az<\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ C_{OH}\ CH_3 \end{matrix}$$

qui se scinde en aldéhyde et en

$$C_6H_3(AzO_2)_2\ Az\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}$$

tandis que l'aldéhyde se transforme par l'oxydation en acide acétique. Une partie de l'aldéhyde cependant échappe à l'oxydation et est reconnue par les réactions ordinaires. En employant un excès d'anhydride chromique, le produit formé est attaqué de nouveau, en donnant une dinitroaniline qui, à son tour subit une oxydation plus profonde. Je n'ai pas encore examiné les produits qui se forment dans cette dernière réaction. Le rendement de produit monosubstitué en partant d'un dérivé dialkylé est très grand et comme les dinitroalkylanilines, contenant les groupes nitro à la place indiquée, sont décomposées par une lessive diluée de potasse, cette méthode peut servir avec succès surtout pour la préparation de la méthyl- et de l'éthylamine.

M.M. Chapman et Thorp [1]) ont traité quelques amines primaires et secondaires de la série grasse avec une solution aqueuse d'acide chromique et ils ont obtenu des acides gras correspondant aux groupes alkyl, attachés à l'azote. Ils font figurer dans les équations, qui accompagnent la description des expériences, l'ammoniaque qui s'est probablement formée. Dans les circonstances où j'ai opéré avec les amines aromatiques substituées, les amines de la série grasse se sont montrées assez résistantes.

Oxydation de la dinitrodiméthylaniline $\alpha$.

$$C_6H_3(\overset{2}{A}z\overset{4}{O}_2)_2\overset{1}{A}z(CH_3)_2.$$

Dans une solution bouillante de ce produit [2]) dans l'acide acétique on introduit par petites portions une solution de l'anhydride chromique dans le même dissolvant.

1) Ann. 142. p. 162.

2) Préparé selon M. Mertens. Berl. Ber. T. X. p. 995.

Après chaque introduction il se manifeste une vive réaction et le liquide prend une teinte verte.

D'abord j'employai dans cette réaction une quantité d'anhydride chromique deux fois plus grande que celle de l'amine, mais je trouvai que l'on peut diminuer cette quantité et employer des poids égaux. Dans une expérience j'ai employé 12 grammes de l'amine nitrée.

Le liquide vert est versé dans l'eau qui en précipite un produit jaune-clair qui, cristallisé dans l'alcool, fond à 178°. C'est la dinitrométhylaniline $\alpha$.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants:

0,2205 gr. ont fourni 0.0756 gr. $H_2O$ et 0.3416 gr. $CO_2$
0,204 „ donnèrent 37.3 c.c. d'Az. à 15°.5, press. bar. 761.5 m.m. à 13°.

| Donc: | Trouvé. | | Théorie. |
|---|---|---|---|
| | 42.27 | C | 42.62 |
| | 3.81 | H | 3.55 |
| | 21.30 | Az | 21.32 |

Quand on fait bouillir cette dinitrométhylaniline avec une lessive de potasse caustique (8 %) il se dégage de la monométhylamine que je reconnus par réaction avec la benzine dinitrobromée $\alpha$ et avec le chlorure de picryle. J'ai saturé aussi une certaine quantité avec l'acide chlorhydrique et en ajoutant une solution de chlorure de platine j'obtins un dépôt cristallin, qui filtré et séché contenait la teneur en platine exigée par le chloroplatinate de méthylamine.

0.310 gr. donnèrent 0.1282 gr. Pt.

| Théorie. | | Trouvé. |
|---|---|---|
| 41.30 | Pt | 41.33 |

La réaction a lieu selon l'équation:

$$C_6H_3(AzO_2)_2Az.HCH_3 + KOH = C_6H_3(AzO_2)_2OK + CH_3AzH_2.$$

Comme les points de fusion de la dinitroaniline et de la dinitrométhylaniline ne diffèrent que de quelques degrés et comme il est assez difficile de les séparer, j'ai préféré mon-

trer qu'une oxydation prolongée donne naissance à la formation de la dinitraniline dans le cas de la dinitroéthyl- et de la dinitropropylaniline.

Oxydation de la dinitrodiéthylaniline $\alpha$.

$$C_6H_3(\overset{2.4}{A}zO_2)_2\ \overset{1}{A}z(C_2H_5)_2.$$

Ce produit avait été préparé selon la méthode que j'ai publiée il y a quelques années [1]). On opère pour l'oxydation comme dans le cas du produit diméthylé. J'ai employé dans une réaction 28 grammes de dinitrodiéthylaniline et 16 gr. d'anhydride chromique.

Pendant l'oxydation il se dégage une petite quantité d'aldéhyde, donnant avec une solution ammoniacale de nitrate d'argent un enduit miroitant, et avec la potasse caustique des produits résineux. La réaction terminée on verse la solution dans l'eau. Il se forme un précipité jaune qui lavé à l'eau et cristallisé dans l'alcool se présente sous forme d'aiguilles fondant à 113°. C'est la dinitroéthylaniline $\alpha$.

Le dosage d'azote a donné le résultat suivant:

0.2138 gr. ont fourni 38.2 c.c. à 20° press. bar. 754 m.m. à 17°.

| Donc. | Trouvé. | | Théorie. |
|---|---|---|---|
| | 20.1 | Az. | 19.9 |

Avec une lessive bouillante de potasse caustique elle donne de l'éthylamine. Seulement la réaction va plus lentement comme je l'ai déjà montré pour le dérivé diéthylique comparé avec la dinitrodiméthylaniline.

L'éthylamine obtenue est pure. Elle fut reconnue par les mêmes réactions que la méthylamine. Je préparai aussi le chloroplatinate, dont le dosage de platine m'a fourni le résultat suivant:

0.8528 gr. ont donné 0.1371 gr. Pt.

| Donc. | Trouvé. | | Théorie. |
|---|---|---|---|
| | 38.86 | Pt. | 38.98 |

1) Ce Rec. T. II. p. 31.

Quand on traite de nouveau la dinitrodiéthylaniline avec l'anhydride chromique dissous dans l'acide acétique il y a encore oxydation et l'on obtient la dinitroaniline *α* fondant à 175°. Le rendement est fort petit et il faut recristalliser plusieurs fois le produit formé.

0.1534 gr. ont donné 31 c.c. d'Az. à 15° press. bar. corr 751 m.m.

| Théorie. | | Trouvé. |
|---|---|---|
| 22.95 | Az | 23,3 |

Oxydation de la dinitrodipropylaniline. *α*.

$$C_6H_3(\overset{2}{A}zO_2)_2\overset{1}{A}z(C_3H_7)_2.$$

Ce produit est préparé par l'action de la dipropylamine (provenant de la fabr. Kahlbaum) sur la benzine dinitrobromée *α*. Il se présente sous forme de grand cristaux jaunes fondant à 40° [1]). Le dosage de l'azote a fourni le résultat suivant:

0.2098 donnèrent 28.8 c.c. d'Az. à 18°.
press. bar. 756 m.m. à 14°.

| Théorie. | | Trouvé. |
|---|---|---|
| 15.7 | Az. | 15.7 |

En l'oxydant avec l'anhydride chromique dans les mêmes circonstances que le dérivé méthylique il se forme de l'aldéhyde propionique et de la dinitropropylaniline fondant à 97°. En employant sur une partie d'amine une demi partie de l'anhydride chromique on obtient un très bon rendement.

Le dosage de l'azote a donné le résultat suivant:

0.202 gr. a fourni 33.7 c.c. d'Az à 21° press. bar. 754.5 à 13°.

| Donc: | Trouvé. | | Théorie. |
|---|---|---|---|
| | 18.82 | Az | 18.66 |

L'oxydation prolongée de la dinitropropylaniline a donné la dinitroaniline fondant à 175°.

---

1) Avec le chlorure de picryle la dipropylamine donne une dipropylpicramide fondant à 138°. On peut employer ces réactions pour la caractériser.

0.210 gr. a fourni 40.5 c. d'Az à 17°. press. bar. corr. 773 m.m.

J'ai examiné encore l'action de l'anhydride chromique sur plusieurs autres dérivés de la diméthyl- et diéthylaniline p. e. sur la m. et p. mononitrodiméthyl- et diéthylaniline, sur quelques dérivés dinitrés dérivant de la m. nitrométhyl- et éthylaniline. Ces produits n'ont pas donné de résultats nets, fait qui prouve que la place des groupes nitro excerce une influence considérable et qui mérite un examen plus détaillé. Cependant une dinitrodiméthylaniline que je nommerai $\beta$ [1]) et que l'on obtient par l'action de l'acide azotique en quantité calculée sur une solution de diméthylaniline dans un grand excès d'acide sulfurique fait exception.

En la traitant par l'anhydride chromique dissout dans l'acide acétique on obtient un produit se présentant sous forme d'aiguilles fondant à 161°. C'est la dinitromonométhylaniline $\beta$. $C_6H_5Az\overset{3}{O}_2Az\overset{x}{O}_2\overset{1}{A}z\frac{CH_3}{H}$.

Voici le dosage de l'azote.

0.1956 gr. ont donné 33.6 cc. d'Az à 15° press. bar. 771 m.m. à 14°.

| Donc : | Trouvé. | | Théorie. |
|---|---|---|---|
| | 21.56 | Az | 21.32 |

Enfin j'ai étudié la réaction avec quelques dérivés trinitrés de la diméthyl- et diéthylanilines. Les résultats seront communiqués dans la seconde partie, avec ceux qui sont obtenus par l'oxydation des dérivés de la tétranitrotétraméthylbenzidine.

---

1) Ce produit se présente sous forme d'aiguilles d'un beau rouge, fondant à 112°. On l'obtient encore par l'action d'un acide azotique très-dilué sur la métanitrodiméthylaniline de M. Croll.

Leide, Mai 1889.

# EXTRAITS.

## Amélioration de la méthode Kjeldahl pour le dosage de l'azote,

PAR M. J. W. GUNNING [1]).

Après quelques remarques sur le mécanisme de la réaction qui a lieu quand l'acide sulfurique attaque la substance organique, contenant de l'azote, l'auteur fait observer qu'en ajoutant 1 p. de sulfate de potassium à 2 p. d'acide sulfurique, on obtient un mélange qui devient de plus en plus anhydre quand on le chauffe et dont le pouvoir oxydant équivaut à celui de l'acide sulfurique, chauffé en tube scellé à une température excédant son point d'ébullition.

On chauffe 0.5 à 1 gr. de substance avec 20 à 30 c.c. du mélange susdit dans un ballon à col court de 300 c.c. de capacité. Après que les gaz et vapeurs de la première attaque se sont librement échappés en causant un fort boursouflement et que l'acide a repris une concentration convenable, on pose sur le col du ballon un entonnoir dont l'orifice est fermé par une verre de montre. Une assez forte condensation est produite ainsi, les parois du ballon sont

1) Ned. Tijdschrift v. Pharm. Chem. & Tox. T. 1, p, 35.

nettoyées par l'acide en reflux et seulement quand la décomposition semble trop se ralentir on rouvre le ballon pour faire atteindre au liquide un plus haut degré de concentration.

Pour finir l'oxydation, c'est à dire pour obtenir un liquide incolore, il faut 15 min. à 2 heures au maximum selon l'auteur, à partir du moment où le boursoufflement énergique a cessé. Le grand excès d'acide sulfurique prévient une perte d'ammoniaque, qui serait déjà à craindre quand la quantité de l'acide est encore soixante fois celle de l'ammoniaque. L'auteur préfère le dosage à l'hyposulfite de sodium (recommandé par KJELDAHL) au dosage alcalimétrique ordinairement employé pour doser la quantité d'acide non saturé, le virement du tournesol laissant souvent à désirer et la phénolphtaléine étant exclue à cause de la présence de l'ammoniaque; pour empêcher l'entraînement de particules de la liqueur bouillante dans le récipient il suffit de recourber à 15 centimètres de son extrémité le tube en verre (d'un diamètre de 2 centimètres), qui lui sert de réfrigérant, et d'adapter cette partie du tube en position verticale au ballon distillatoire dans lequel sont placés, en outre, quelques morceaux de zinc.

Les résultats suivants sont donnés par l'auteur comme preuves, outre d'autres qui se rapportent à du pain, du lait, de la bière etc.

| | % d'azote. | |
|---|---|---|
| | trouvés. | calculés. |
| Acide urique | 33.30 | 33.30 |
| Sulfate d'ammonium | 21.01 | 21.21 |
| Chlorure d'ammonium | 26.17 | 26.17 |
| Morphine | 4.60 | 4.62 |
| Oxalate d'aniline | 10.00 | 10.10 |
| Acétamide | 10.34 | 10.37 |

Il paraît que pour des substances, dont l'azote ne peut-être dosé suivant une des variations de la méthode KJELDAHL,

publiées jusqu'ici, l'addition du sulfate de potassium à l'acide sulfurique présente de grands avantages. L'acide cinchoninique, qui contient 8.17 % d'azote, fut traité, dans le laboratoire de l'Ecole polytechnique de Delft, par M. Docters van Leeuwen selon Kjeldahl-Wilfahrt et ne donna que 4.32 et 4.33 % d'azote. Lorsqu'il se servit du mélange oxydant, recommandé par M. Gunning, 7.98 %, d'azote furent trouvés.

S. H.

---

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

## Sur les brusques changements dans la solubilité des sels, occasionnés par la formation de deux couches liquides.

PAR M. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

Dans un travail récent sur les conditions de l'équilibre entre les combinaisons solides et liquides des sels avec l'eau [1]), j'avais constaté comme résultat général des recherches quant à la solubilité:

que la solubilité d'un sel peut être représentée par une série de courbes pour les différents hydrates solides; qu'il y a changement brusque dans l'allure de la courbe, au moment où il y a changement d'hydrate; et, qu'à la fin, la courbe pour le sel anhydre finit dans son point de fusion.

J'avais indiqué en outre, que le cours normal de ces courbes peut être interrompu, soit par le passage de la température critique de l'eau, soit par le commencement de la décomposition du sel par l'eau.

Cependant, il y a encore une circonstance, sur laquelle

1) Rec. VIII, 1—146, 1889.

je n'ai pas insisté alors, qui pourra se présenter quelquefois, savoir la formation d'une seconde couche liquide. Ce phénomène impliquerait nécessairement un brusque changement dans la solubilité du sel.

En général l'apparition d'une seconde couche liquide — en chauffant la dissolution aqueuse et saturée d'un corps solide — n'est pas un phénomène inconnu. C'est un fait fort commun, surtout dans la chimie organique, que plusieurs corps entrent en fusion sous l'eau, à plusieurs degrés au-dessous de leurs points de fusion. Or cela ne pourrait être une fusion simple, mais le liquide nouveau doit nécessairement renfermer une quantité plus ou moins grande d'eau et d'autant plus grande que le point de fusion est plus abaissé. Cependant on n'avait jamais fait attention à ce fait, ni poursuivi l'étude de ces phénomènes, avant les recherches de M. Alexejew [1]).

Ce savant, en s'occupant de la solubilité mutuelle de deux liquides, étudia aussi deux corps solides, qui peuvent donner deux couches non miscibles, dans un certain intervalle de températures. Ces deux corps sont l'acide benzoïque et le phénol.

Leurs points de fusion s'abaissent sous l'eau, respectivement de 120° à 98° et de 40° à 2°. L'exposition de leur conduite est cependant restée incomplète dans la publication de M. Alexejew. On en entrevoit les particularités dans toute leur étendue, en faisant attention aux systèmes de phases qui peuvent exister à différentes températures, et aux transformations qui s'accomplissent aux températures de fusion sous l'eau.

Quant à l'acide benzoïque, je déduis des observations de M. Alexejew, qu'à 98° sa dissolution saturée a environ la composition : $C_7H_6O_2 \approx 90\ H_2O$. La couche liquide nouvelle, qui apparaît alors, a la composition $C_7H_6\ O_2 \approx 3\ H_2O$. La

1) Wiedem. Ann. XXVIII, 305, 1886.

transformation, qui s'accomplit à cette température doit être la suivante:

$$29\ C_7H_6O_2 + C_7H_6O_2 \approx 90\ H_2O \rightleftarrows 30\ [C_7H_6O_2 \approx 3\ H_2O]\ (1).$$

Pour le phénol on arrive à l'équation:

$$43\ C_6H_6O + C_6H_6O \approx 66\ H_2O \rightleftarrows 44\ [C_6H_6O \approx 1.5\ H_2O]\ (2).$$

Dans ces deux cas le corps solide anhydre, en se combinant à une partie de la dissolution présente, donne lieu à la formation d'une couche liquide nouvelle plus concentrée.

On pourrait en donner aussi l'interprétation suivante: aux températures plus élevées que ces points de transformation, la concentration de la dissolution saturée deviendrait telle, qu'elle ne ne peut plus exister, mais se sépare en deux couches, l'une contenant une quantité plus grande, l'autre une quantité plus petite du corps solide.

Les transformations indiquées par les équations (1) et (2) sont celles qui ont lieu sous une pression d'une atmosphère, et elles supposent en réalité l'absence de vapeur. A des températures définies, mais extrêmement peu différentes des températures nommées, le corps solide avec les deux couches liquides pourraient exister sous la pression de leurs propres vapeurs. Ce seront les seules températures où la coexistence des quatre phases soit possible, elles indiqueront dans la représentation graphique des pressions de nouveaux exemples de „points quadruples."

Les transformations qui s'accomplissent à ces températures, seront différentes de celles qui sont indiquées par (1) et (2), en ce que la phase gazeuse participe maintenant à l'équilibre. La manière dépendra du changement de volume qui accompagne les transformations (1) et (2).

Si l'on désigne par S le corps solide, par G la phase gazeuse et les phases liquides par $L_1$ et $L_2$, et qu'il y a dilatation lors de la transformation $S + L_1 \rightarrow L_2$, la transformation au point quadruple s'exprimera par:

$$S + L_1 + G \rightleftarrows L_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

S'il y a contraction, on aura:

$$S + L_1 \rightleftarrows L_2 + G. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Dans l'un et dans l'autre cas on peut avoir en équilibre stable au-dessous du point quadruple le système: $S + L_1 + G$, au-dessus de ce point les deux systèmes: $S + L_2 + G$ et $L_1 + L_2 + G$.

Le quatrième système $S + L_1 + L_2$, — qui ne résulte que par compression, ou si la transformation (3) s'accomplit dans un volume assez petit que la phase gazeuse est consommée entièrement — ne peut exister qu'au-dessus du point quadruple dans le cas (3), et au-dessous de ce point dans le cas (4). Les conditions d'équilibre de ces derniers systèmes n'ont pas été étudiées. Cependant on peut prédire que la pression d'équilibre s'augmentera bien vite en partant du point quadruple aux températures supérieures ou inférieures.

Lequel des systèmes: $S + L_2 + G$, ou $L_1 + L_2 + G$ résultera au-dessus du point quadruple, dépendra des quantités du corps solide et de la dissolution $L_1$. Si la dernière est présente en quantité suffisante, on obtient après disparition totale de S, le système $L_1 + L_2 + G$, qui existe de 98° à ± 115°, pour l'acide benzoïque, de 2° à 67° pour le phénol, les deux liquides devenant miscibles en toutes proportions au-dessus de ces dernières températures.

Au-contraire, si le corps solide est présent en quantité suffisante, ce n'est pas lui mais la dissolution $L_1$ qui disparaît totalement au point quadruple, et l'on obtiendra aux températures plus élevées le système $S + L_2 + G$, qu'on pourra conserver dans des cas favorables jusqu'au point de fusion de S. Ainsi pour l'acide benzoïque ce système existe depuis 98° à 120°, pour le phénol de 2° à 40°.

Si l'on était à même de tracer les courbes des tensions des systèmes $S + L_1 + G$ et $S + L_2 + G$, elles se rencontreraient au point quadruple, où leurs tensions deviennent égales, mais où il y a brusque changement dans leurs

directions. Au contraire, la courbe de solubilité du corps solide éprouve non seulement un changement de direction à cette température, mais encore un saut brusque, dû à la différence de concentration entre $L_2$ et $L_1$.

Des cas entièrement analogues pourraient se présenter avec les sels et l'eau. Je fus conduit à leur recherche à cause d'une discussion avec M. LE CHATELIER [1]). Ce savant voudrait accepter une discontinuité dans la courbe de solubilité de l'hydrate $CaCl_2 . 6 H_2O$, au moment où la composition de la dissolution passe par $CaCl_2 \approx 6 H_2O$, en y voyant un changement brusque dans la nature du dissolvant. J'ai défendu alors l'opinion contraire, qu'une discontinuité dans la nature du liquide ne peut jamais entrer par un changement graduel de sa composition, mais seulement au moment qu'il se sépare en deux couches non-miscibles. J'ajoutai alors: „ce qui semble un phenomène assez rare avec les solutions aqueuses des sels."

En vérité il n'y avait jusqu'ici que quelques cas rares et mal étudiés, qui indiquent la possibilité d'un tel phénomène. On les trouve tous parmi les sels organiques. Ainsi l'on mentionne que le valérate et le caproate de cuivre, le butyrate de plomb et l'undécylate de magnésium se séparent en forme de couche huileuse d'une dissolution, où ils se forment par double décomposition; l'heptylate et le nonylate de cuivre d'une dissolution en l'alcool. Ces couches huileuses se transforment plus ou moins vite en cristaux.

Cependant, faute d'étude soigneuse, il est entièrement incertain, si elles représentent des équilibres stables ou non, et si elles se présentent aussi en partant du sel solide en présence de la dissolution aqueuse sans présence de corps étrangers (sels, acides, alcool).

Parmi les sels des acides gras il y en a encore d'autres, dont on pouvait attendre une conduite analogue à celle de

---

1) Comp. Rend. CVIII, 565, 744, 801, 1013, 1015.

l'acide benzoïque. Ce sont ceux, qui, quoique peu solubles dans l'eau, ont un point de fusion peu élevé (p. e. l'heptylate de plomb 80°, le caprylate 85°, le palmitate 112°; l'heptylate de cadmium et le nonylate 96°).

Aucun des auteurs, qui font mention de ces sels, n'ayant indiqué leur conduite sous l'eau dans la proximité de leurs points de fusion, j'ai examiné l'heptylate de plomb, et le nonylate de cadmium, dont M. Franchimont avait eu la bonté de mettre à ma disposition quelques échantillons résultant de ses recherches antérieures [1]).

Ils changent sous l'eau tous deux, le premier à 60° environ, le second à 100° environ en une masse visqueuse, demi-transparente, qui a tout l'air de renfermer des sels basiques et n'invite pas à continuer l'étude. On ne saurait constater si le sel solide peut encore exister en présence de cette masse au-dessus des températures indiquées. Même chauffées avec l'eau dans des tubes scellés à des températures beaucoup au-dessus de 100°, ces masses ne deviennent pas franchement liquides.

Ces deux sels peuvent probablement être regardés comme type de beaucoup d'autres sels organiques. Ainsi le malate de plomb, qu'on prétendait être fusible sous l'eau, ne se transforme réellement qu'en une masse gluante et opaque.

Parmi les sels organiques plus solubles, j'ai encore étudié l'acétate d'ammonium et le sulfocarbonate de sodium. Le premier, qui fond à 89°, a une solubilité qui est continue jusqu'au point de fusion, où il devient miscible en toutes proportions avec l'eau. J'espérais rencontrer la séparation en deux couches chez le sulfocarbonate, parce que celui-ci est précipité en couche liquide fort concentrée et non miscible, par l'addition d'alcool à la dissolution plus diluée. Cependant la solubilité du sel cristallisé se montra encore continue jusqu'à 122°, point d'ébullition de la dissolution saturée.

---

1) Berl. Ber. V, 19 et 786 (1872).

A la fin je trouvai un sel organique, qui présente nettement la séparation de sa dissolution en deux couches. Malheureusement la couche concentrée n'est pas stable en présence de sel solide, de sorte qu'il n'y a pas de température à laquelle la solubilité du sel éprouve un changement brusque par l'apparition de la couche nouvelle.

Ce sel a été rencontré par M. VAN ROMBURGH dans ses études sur les nitramines. Ayant préparé la trinitro-oxyphénylméthylnitramine [1]) il observa que son sel de potassium:

$$C_6H(AzO_2)_3\,Az\begin{matrix}CH_3\\AzO_2\end{matrix}OK$$

se sépara en couche liquide par l'addition d'un excès de carbonate de potassium à la solution aqueuse de l'acide. Cette couche liquide devint solide après quelque temps à la température ordinaire.

Ayant obtenu par la bonté de M. VAN ROMBURGH une quantité considérable de l'acide purifié, j'en préparai une dissolution concentrée à $\pm$ 50°, et j'ajoutai la quantité calculée de $K_2CO_3$, nécessaire pour la formation du sel, dissoute dans une petite quantité d'eau. A la température ordinaire il y avait séparation d'une couche inférieure fort concentrée, en quantité considérable.

L'excès de carbonate de potassium n'était donc pas nécessaire pour sa formation. Le jour suivant la couche inférieure s'était solidifiée en une masse granuleuse, d'un beau jaune clair, de sel pur et anhydre.

Quelques déterminations des concentrations de la dissolution saturée du sel solide, et des deux couches qui peuvent se former, ont suffi pour rendre intelligible la conduite de ce sel envers l'eau.

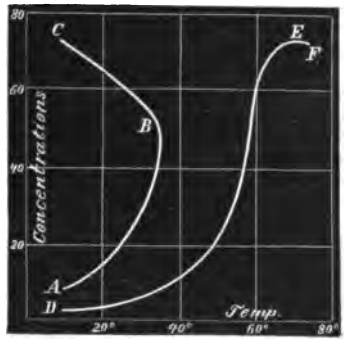
En voici le résultat:

---

1) Voir son mode de préparation dans le mémoire suivant de M. VAN ROMBURGH

| Température. | Couche supérieure. | Couche inférieure. | Dissolution auprès du sel solide. |
|---|---|---|---|
| 10°. | 8.21 | 72.73 | 3.13 |
| 20°. | 14.34 | 65.12 | — |
| 30°. | 30.17 | 57.43 | 5.83 |
| 34°.5 | ± 50 | ± 50 | — |
| | Point de mixtion | | |
| 50°. | — | — | 22.10 |
| 61°. | — | — | 66.12 |
| 71°. | — | — | 73.93 |
| 74°. | — | — | 72.60 |

Les concentrations des dissolutions sont exprimées en % de leur poids total. Elles ont été déterminées en évaporant les dissolutions avec un excès d'acide sulfurique. Le sel se décompose tranquillement, et on pèse le sulfate de potasse; 341 parties du sel donnent 87 parties de $K_2SO_4$.




Les courbes dans la figure ci-jointe indiquent les concentrations observées: DE les concentrations de la dissolution saturée du sel solide, AB et CB celles des deux couches liquides. On voit que les concentrations des deux couches liquides qui peuvent être en équilibre, se changent en sens inverse, la concentration de la couche supérieure augmentant rapidement avec la température, celle de la couche inférieure diminuant au contraire et beaucoup moins vite. Au point B, situé à 34°.5, elles deviennent égales, c'est-à-dire les deux couches peuvent se mélanger en toutes proportions. Au-delà de cette température on n'a qu'un seul liquide, quelle que soit sa concentration.

Au-dessus de 30° la différence en poids spécifique des deux couches devient assez petite, de sorte que le temps pour atteindre une séparation parfaite est fort long. D'ordinaire

la cristallisation du sel solide commence auparavant. Au-dessous de 10° la séparation complète est entravée par une autre circonstance, savoir la viscosité croissante de la couche inférieure.

Après un temps plus ou moins long les deux couches déposent le sel solide, étant toutes deux plus concentrées que la dissolution qui est en équilibre avec le sel à une même température. Je n'ai pas observé une influence marquée de la température à cet égard. Le dépôt commence toujours premièrement dans la couche inférieure, qui se solidifie apparemment en entier. La présence d'un germe du sel hâte son dépôt; mais pourtant ce procès est fort lent, et est entièrement dépourvu du caractère de spontanéité qui caractérise la cristallisation des dissolutions sursaturées de la plupart des sels inorganiques [1]).

La courbe de solubilité du sel solide est continue. A 72° environ il y a un maximum de solubilité. Le sel étant anhydre, ce point ne peut résulter d'un changement dans l'état d'hydratation, mais doit indiquer un changement de signe de la chaleur de dissolution [2]).

Je n'ai pas continué l'étude de la branche descendante de la courbe de solubilité, parce qu'au-dessus de 70° on s'aperçoît par l'odeur d'amine, qu'il y a commencement de décomposition du sel par l'eau [3]).

Si cette décomposition ne survenait pas, on pourrait continuer la courbe de solubilité jusqu'au point de fusion, qui est situé à 220° environ.

Peu de degrés au-dessus de cette température le sel fondu se décompose; si l'échauffement est rapide, avec explosion.

En refroidissant les dissolutions saturées, le dépôt du sel

---

1) Je dis „la plupart", parce que je veux communiquer bientôt des observations sur les hydrates du sulfate de thorium, qui présentent également d'une manière fort prononcée le phénomène de retardement.

2) Voir l'énumération des exemples de tels maxima, dans mon mémoire Rec. VIII, 139.

3) Il peut se former alors le sel de l'acide styphnique: $C_6H(AzO_2)_3(OH)_2$

se fait encore fort lentement, de sorte qu'elles restent facilement sursaturées pendant quelque temps, même en présence de sel solide. Tant que la température reste supérieure à 34°.5, aucun phénomène particulier ne peut résulter. Mais en refroidissant plus ou moins au-dessous de 34°.5, il vient un moment que la dissolution limpide se trouble par des gouttelettes d'un liquide non miscible, qui ne tarde pas à se séparer en couche distincte. Si la dissolution est plus riche en sel que ± 50 %, c'est la couche supérieure, si elle est moins concentrée c'est la couche inférieure qui va se séparer en des quantités croissantes à mesure qu'on continue l'abaissement de la température. Ces deux couches présentent donc toujours un état labile, à l'égard du sel solide.

La séparation de la deuxième couche n'éprouve jamais de retard. On observe la formation ou la disparition tant de la couche inférieure que de la supérieure à une température constante, qu'on peut préciser à un dixième de degré près. C'est pourquoi l'on obtient si facilement le phénomène de la séparation en partant d'une dissolution qui n'est pas trop diluée. Il n'est possible de l'éviter, que par un refroidissement extrêmement lent, qui donne au sel solide le temps nécessaire à sa déposition. Dans ce cas la dissolution n'acquiert pas la concentration nécessaire pour que commence la séparation en deux couches.

La conduite du sel correspond donc en tous points avec celle de l'acide salicylique, étudié par M. Alexejew. Cependant je ne puis nullement participer à l'opinion de ce savant, qui accepte dans les dissolutions appartenant à la courbe D E l'acide dans l'état fixe, dans les dissolutions de la courbe A B l'acide dans l'état liquide, pour expliquer leurs concentrations différentes.

Le dernier sel n'ayant pas encore présenté deux couches liquides, qui peuvent toutes deux exister auprès du sel solide, au-deça et au delà d'une certaine température — j'ai encore cherché parmi les sels inorganiques.

Parmi ceux-ci il y en a plusieurs dont la dissolution se sépare en deux couches liquides de concentrations différentes, par l'addition d'un troisième corps, spécialement l'alcool [1]). Cependant une telle séparation n'avait jamais été observée en l'absence de corps étrangers. Si l'on voulait chercher quelque sel qui présente ce phénomène, il faudrait choisir ceux qui ont leur point de fusion au-dessous de la température critique de l'eau, parce que la conduite des dissolutions salines au-dessus de cette température n'est pas connue, et ne peut être étudiée dans des tubes en verre à cause de l'action décomposante de la vapeur d'eau à ces températures.

Or leur nombre est fort limité. Avant peu il n'y avait parmi eux que le $KAzO_3$, dont la solubilité ait été déterminée jusqu'à son point de fusion, et trouvée continue par M. Guthrie [2]). Peu de temps après la publication de mon mémoire, dans lequel j'avais attiré l'attention sur ce fait isolé, M. Etard [3]), sans avoir connaissance du travail de M. Guthrie, a constaté ce fait encore une fois sur le nitrate de potassium et en outre sur les nitrates de sodium et d'argent, et sur le chlorate de potassium.

J'ai encore trouvé la même conduite avec les sels suivants: $AzH_4AzO_3$, $AzH_4HSO_4$, $KHSO_4$, $HgBr_2$, dont les points de fusion sont: 165°, 160° [4]), 200°, 230°. Tous ces sels se

---

1) Voir p. e. les recherches récentes de MM. Traube et Neuberg (Zeits. phys. Chemie, I, 509), qui participent cependant l'opinion fausse, qu'on pourra trouver des proportions moléculaires.

2) Philos. Magaz. 18, 114.

3) Compt. Rend. CVIII, 176, 1889.

4) J'avais d'abord pris le sulfate neutre d'ammonium, dont ont trouve partout indiqué 160° comme point de fusion. Ayant observé que même à 200° dans un tube scellé la solubilité n'est pas encore fort grande, je chauffai le sel sec et trouvai que celui-ci n'éprouve un commencement de fusion qu'à 305° environ, température à laquelle il se décompose déjà rapidement. En relisant la note de M. Marchand (Pogg. Ann. 42, p. 556, 1837), j'y trouvai indiqué 160° comme point de fusion du sel acide. On a attribué ce chiffre abusivement au sel neutre dans les manuels.

dissolvent dans des quantités d'eau de plus en plus petites à mesure qu'on s'approche de leurs points de fusion, sans jamais faire apparaître deux couches liquides.

La solubilité de ce dernier sel, qui est fort petite aux températures ordinaires, croit rapidement au-dessus de 100°. Au-dessus de 200° il est nécessaire d'ajouter une trace de HBr, si l'on veut éviter la décomposition du sel par l'alcali du verre.

J'ai encore examiné le $Al_2Br_6$, sel qui fond déjà à 95°. Dans l'état fondu il pouvait être mélangé avec de l'eau sans formation d'une seconde couche plus légère. Cependant, en continuant l'addition de l'eau, il y a dans ce cas formation d'un hydrate solide [1]).

Les sels inorganiques mentionnés sont les principaux de ceux dont les points de fusion se trouvent situés au-dessous du point critique de l'eau. Il paraît donc: que pour la plupart d'entre eux la solubilité croit assez rapidement pour devenir infinie au point de fusion, de sorte qu'elle soit fonction continue de la température, et qu'on n'observe

---

1) Cet hydrate est encore solide au-dessus de 100°. Son point de fusion est donc plus élevé que celui du sel anhydre. Un tel fait n'était pas encore connu. Cependant l'étude systématique des sels dans tous leur degrés d'hydratation étant encore presque entièrement à faire — il se pourrait qu'il en existe d'autres exemples.

Le fait n'est pas rare chez les hydrates de gaz, dont quelques-uns peuvent exister bien des degrés au-dessus du point de fusion de l'eau (l'eau dans les hydrates de gaz est comparable au sel dans les hydrates salins, Rec. VIII, 57).

Quant à la conduite de l'hydrate de $Al_2Br_6$, on peut prédire qu'il devra exister à une série de températures en présence de dissolutions contenant moins d'eau que lui-même.

Je tiens à signaler cette circonstance, parce que je n'avais pu encore la constater qu'une seule fois, pour l'hydrate $CaCl_2 6H_2O$. Je crois qu'un autre exemple sera fourni aussi par le sel $ZnCl_2 . 3 H_2O$, hydrate découvert par M. Engel (Ann. Chim. Phys. [VI], X, 464), mais dont l'étude est encore à compléter.

jamais la séparation d'une seconde couche liquide fort concentrée.

La détermination de la solubilité peut dans ces cas être faite sans danger pour l'explosion des tubes scellés, parce que les tensions des dissolutions saturées ne s'accroissent alors que médiocrement et doivent même finir par s'abaisser, lorsqu'on s'avance vers le point de fusion du sel [1]).

Pour ceux dont la solubilité est assez petite, qu'on pourrait attendre la formation de deux couches liquides dans la proximité du point de fusion, les tensions s'élèvent au contraire en général trop rapidement pour pouvoir atteindre cette température. C'était p. e. le cas avec le $HgI_2$. Son point de fusion est à 250° environ.

La solubilité est fort minime, même aux températures élevées. Aussi les tubes scellés firent explosion dans le voisinage de 200°, sans qu'il y eût encore trace de liquéfaction du sel.

Cependant je ne doute pas qu'on l'eût observée dans la proximité de 250°; la couche nouvelle qu'on pourrait attendre alors, ne renfermerait peut être qu'une fort petite quantité d'eau.

Parmi les corps inorganiques à point de fusion bas, et à solubilité petite, il y a encore le $AsBr_3$. Quoiqu'on ne le compte d'ordinaire pas dans la classe des sels, je veux le mentionner ici, parce qu'il a présenté la conduite cherchée.

Son point de fusion est 27.°5. En présence de la dissolution aqueuse, il fond déjà à 24°, c'est à dire qu'il se forme alors une couche nouvelle, qui est à peu près du $AsBr_3$ fondu pur. En réalité elle renferme une petite quantité d'eau, qu'on voit s'en séparer lorsque la couche liquide se solidifie de nouveau en refroidissant au-dessous de 24°.

Si la quantité de la dissolution présente est assez petite, une partie du bromure solide reste en excès et peut co-

---

1) Voir mon mémoire, Rec. VIII, 118.

exister avec la couche inférieure de 24 à 27.°5; les cristaux se dissolvant rapidement au-dessus de 24°.

Si la quantité d'eau est assez grande, on n'obtient au-dessus de 24° que les deux couches liquides. Elles ne se mélangent pas encore à 200° (dans des tubes scellés).

Je n'ai pas déterminé les concentrations des liquides, soit en présence l'un de l'autre, soit séparément en présence des cristaux au deça et au delà de la température de 24°, parce que le phénomène est compliqué par une décomposition partielle suivant l'équation:

$$3\,H_2O + 2\,AsBr_3 = 6\,HBr + As_2O_3$$

qui se manifeste par un dépôt léger de $As_2O_3$.

Cette décomposition s'accroît aux températures élevées, lorsqu'on chauffe les deux couches liquides. On voit alors de petits cristaux de $As_2O_3$ se déposer de la couche supérieure et se dissoudre après dans la couche inférieure.

Sans cette complication la conduite du $AsBr_3$ serait entièrement analogue à celle de l'acide benzoïque et du phénol, décrite plus haut.

Les sels inorganiques mentionnés étaient tous des sels anhydres. Parmi les sels hydratés il en est bon nombre, qui ont un point de fusion peu élevé. Cependant on n'a observé chez eux jusqu'ici aucun exemple de la séparation d'une seconde couche liquide.

Si une deuxième couche se forme auprès d'un sel anhydre, sa composition est nécessairement intermédiaire entre la composition de la première dissolution et du sel anhydre. Il faut donc, tout comme dans le cas de l'acide benzoïque, qu'aux températures inférieures au point de séparation il n'existe que le système: $S + L_1 + G$; tandis qu'aux températures supérieures il peut exister un des systèmes: $S + L_2 + G$ ou $L_1 + L_2 + G$.

Les sels hydratés pouvant au contraire exister tant en présence de dissolutions renfermant une plus grande, qu'une

plus petite proportion d'eau qu'eux-mêmes — il en résulte que, s'il y avait une fois un point de séparation d'une deuxième couche liquide auprès d'un sel hydraté, les rapports de concentrations des deux couches et de l'hydrate pourraient encore présenter plusieurs rapports.

D'abord les deux couches à la température de séparation pour raient être toutes deux moins concentrées que l'hydrate ou toutes deux plus concentrées. Dans l'un et dans l'autre cas l'hydrate existerait avec l'une des dissolutions aux températures inférieures au point de séparation, avec l'autre aux témpératures supérieures à ce point.

Il se pourrait aussi que l'une des dissolutions fût moins concentrée que l'hydrate solide, l'autre plus concentrée. Alors le cas serait différent. La composition de l'hydrate serait intermédiaire entre celles des deux liquides, et la transformation au point de séparation (en négligeant la vapeur) serait indiquée par:

$$S \rightleftarrows L_1 + L_2.$$

Dans ce cas on n'aurait aux températures supérieures que le système $L_1 + L_2 + G$, aux températures inférieures un des systèmes $S + L_1 + G$ ou $S + L_2 + G$.

Donc l'hydrate pourrait exister à une série de températures, au-dessous du point de séparation, auprès de chacune des deux dissolutions non-miscibles.

Une telle conduite a déjà été observée dans l'étude des hydrates de gaz. Ainsi l'hydrate $SO_2 . 7 H_2O$ peut exister au-dessous de 12°.1 en présence d'une dissolution plus riche en eau (qui à 12° a la composition $0.09\ SO_2 \approx H_2O$), et encore en présence d'un liquide qui ne diffère que fort peu de $SO_2$ pur.

L'étude systématique des hydrates salins étant à peine commencée, il est possible, qu'on en rencontrera plus tard qui démontrent une même conduite. Jusqu'à présent il paraît que d'ordinaire: soit leurs courbes de solubilité sont con-

tinues jusqu'à leurs points de fusion, soit qu'avant d'avoir atteint ces points, il se sépare une couche plus concentrée, non en couche liquide, mais en forme d'hydrate solide inférieur.

L'étude actuelle nous prépare à la rencontre d'autres phénomènes et en facilite l'interprétation.

Leide, 1 juillet 1889. *Labor. de Chimie inorganique.*

---

**Sur une tétranitrophénylméthylnitramine et sa transformation en dérivés de la méta-phénylène-diamine.**

PAR M. P. VAN ROMBURGH.

---

Il y a trois ans, que, dans le but de me préparer en quantité plus abondante la prétendue isodinitrodiméthylaniline de M. MERTENS, j'ai fait réagir la diméthylaniline sur l'acide azotique dans des circonstances variées. Ces réactions m'ont fait trouver plusieurs dérivés nitrés de la diméthylaniline dont l'étude m'a occupé depuis, avec des intervalles assez longs. Les résultats que j'ai obtenus dans les derniers temps m'ont amené à publier avant les vacances une partie de cette étude en me réservant la publication de l'ensemble dans quelque temps.

En faisant réagir, à basse température, sur la diméthylaniline, dissoute dans vingt fois son poids d'acide sulfurique, un mélange d'acide sulfurique avec la quantité calculée d'acide azotique, nécessaire pour obtenir un dérivé dinitré, on obtient deux dinitrodiméthylanilines isomères, l'une rouge fondant à 112° et l'autre jaune fondant à 176° [1]). On obtient les mêmes produits en traitant la métanitrodiméthylaniline de M. CROLL [2]) avec un acide azotique dilué. (1, 2 p. s). La place de l'un des groupes nitro est donc connue.

---

1) Ce Recueil, T. VI, p. 253.

2) Berl. Ber., T. XIX, p. 199.

En dissolvant la dinitrodiméthylaniline jaune (p. d. fus. 176°) dans l'acide azotique (p. s. 1.36) on obtient deux dérivés trinitrés de la diméthylaniline, l'un fondant à 196° et se présentant sous forme de cristaux rouges et l'autre en cristaux jaunes à point de fusion 154°. On peut les séparer par des cristallisations dans l'acétone dans lequel le second est plus soluble. La dinitrodiméthylaniline rouge (p. d. fus. 112°) traitée de la même manière donne, comme produit principal, le dérivé trinitré fondant à 196°). Dans ces deux trinitrodiméthylanilines un des groupes nitro est assez mobile et peut être substitué par des groupes amido-alkylés en donnant naissance à des dérivés de la méta-phénylènediamine.

*Action de l'acide azotique fumant sur les trinitro-diméthylanilines.*

En les introduisant dans l'acide azotique fumant (p. s. 1.5) elles se dissolvent assez facilement et quand on n'a pas refroidi la solution il se manifeste après quelque temps une vive réaction pendant laquelle se dégagent des vapeurs rutilantes. On chauffe le liquide pendant quelque temps au bain-marie et après le refroidissement on y ajoute peu à peu de l'eau en ayant soin de refroidir après chaque introduction. On obtient un dépôt de petites aiguilles d'un jaune-blanc que l'on filtre à la trompe. On les lave à l'eau froide jusqu'à ce que celle-ci ne montre plus de réaction acide [1]).

Le point de fusion du produit obtenu est de 145°—146°, la fusion est accompagnée d'une décomposition. Une recristallisation dans la benzine ne changea pas ce point.

L'analyse du produit lavé à l'eau et non recristallisé a fourni les résultats suivants:

---

1) Ces eaux de lavage contiennent une petite quantité d'un phénol nitré, décrit ci-dessous.

0.2238 gr. [1]) ont fourni 0.0308 gr. $H_2O$ et 0.2086 gr. $CO_2$.
0.2147 „ [1]) „ donné 48.2 c.c.d'Az à 22° press.bar.759 m.m.à 21°.
0.202 „ [2]) „ „ 45.8 c.c.d'Az à 25°.5 press.bar. 764 m.m.à24°.

| Donc: | Trouvé. | | Théorie pour $C_7H_4Az_6O_{10}$ | |
|---|---|---|---|---|
| | 1.53 | | H | 1.2 |
| | 25.42 | | C | 25.3 |
| | 25.1 | 25.28 | Az | 25.3 |

Ces chiffres sont en concordance avec ceux qui sont exigés par une tétranitrophénylméthylnitramine. $C_6H.(AzO_2)_4.Az.\frac{AzO_2}{CH_3}$
L'eau froide est sans action.

*Action de l'eau bouillante sur la tétranitrophénylméthylnitramine.*

En la faisant bouillir avec de l'eau, le liquide prend bientôt une couleur jaune et une réaction acide due à la présence de l'acide azoteux, que j'ai reconnu au moyen d'une solution d'iodure de potassium et d'amidon.

Après quelque temps tout est entré en solution et par le refroidissement il se dépose un produit jaune offrant tous les caractères d'un phénol nitré. La réaction s'est accomplie selon l'équation suivante:

$$C_6H(AzO_2)_4Az\frac{CH_3}{AzO_2}+HOH=C_6H.(AzO_2)_3OH.Az\frac{CH_3}{AzO_2}+HAzO_2.$$

Le même produit prend naissance [3]) en faisant bouillir pendant un temps assez long les trinitrodiméthylanilines (points de fus. 196° et 154°) avec l'acide azotique fumant, probablement par l'action de l'eau qui se forme dans la réaction et par la décomposition de l'acide due à l'ébullition prolongée.

---

1) Produit dérivant de la trinitrodiméthylaniline fondant à 154°.
2) „ „ „ „ „ „ „ 196°.
3) Ce Rec. T. VI, p. 253.
3) Monatshefte f. Chemie, T. 6, p. 808.

L'analyse du produit cristallisé dans la benzine a donné les résultats suivants:

0.2422 gr. donnèrent 0.040 gr. $H_2O$ et 0.2478 gr $CO_2$.
0.2086 „ „ 41.3 c.c.d'Az à 13° press.bar.761.5 m.m. à 14°.
0.2269 „ „ 44.6 c.c. d'Az à 14° press.bar. 757 m.m. à 12°.

| Donc: | Trouvé. | | Théorie pour $C_7H_5Az_5O_9$ | |
|---|---|---|---|---|
| | 1.8 | | H | 1.65 |
| | 27.9 | | C | 27.76 |
| | 23.4 | 23.2 | Az | 23.1 |

On obtient encore ce produit en partant du dinitrodiméthylamidophénol $C_6H_2(\overset{4.6.}{AzO_2})_2 . \overset{3}{OH} . Az(\overset{1}{CH_3})_2$ que j'ai préparé selon M.M. Lippmann et Fleissner par l'action du cyanure de potassium sur la dinitrodiméthylaniline $\alpha$.

Un dosage de l'azote a établi sa pureté:

0.2108 gr. ont fourni 34.4 c.c. d'Az à 23°, press. bar. 771.8 m.m. à 17°.

| Donc: | Trouvé. | | Théorie pour $C_8H_9Az_3O_5$ |
|---|---|---|---|
| | 18.63 | Az | 18.5 |

En le faisant bouillir avec l'acide azotique fumant (p. s. 1, 5) on obtient un produit jaune, soluble dans l'eau bouillante et offrant tous les caractères du trinitrométhylnitramidophénol.

Voici le résultat du dosage de l'azote:

0.210 gr. ont fourni 41.8 c.c. d'Az à 18° press. bar. 765 m.m. (corr.)

| Trouvé. | | Théorie. |
|---|---|---|
| 23.15 | Az | 23.1 |

Il suit de cette synthèse que le groupe OH se trouve à la place méta par rapport au groupe nitramido-alkylé.

Ce trinitrométhylnitramidophénol se dissout dans l'eau bouillante et donne des cristaux jaunes transparents, par le refroidissement de la solution. Il est soluble dans l'alcool, la benzine etc.

Le point de fusion du produit est ordinairement à 180°, par des recristallisations dans la benzine il peut s'élever à

187°—188°. La fusion est accompagnée d'une décomposition.

Il a une réaction acide et décompose les carbonates. Il se dissout dans une solution de carbonate de potassium en donnant un sel, qui, par un excès de carbonate se dépose sous forme d'une masse liquide qui peu à peu se solidifie [1]).

Lavé à l'eau froide et séché à l'air ce sel se présente sous forme de petits mamelons jaunes exempts d'eau de cristallisation.

Le dosage du potassium a donné les résultats suivants:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 0.2418 gr. ont fourni | | 0.0626 gr. | $K_2SO_4$ |
| | 0.2516 „ „ „ | | 0.0638 „ | „ |
| | 0.4676 „ „ „ | | 0.1196 „ | „ |
| Donc: | Trouvé. | | | Théorie. |
| | 11.6, 11.4, 11.46 | K | | 11.48 |

Chauffé sur une lame de platine ce sel entre en fusion et immédiatement après il fait explosion. Il est soluble dans l'eau [2]) et dans l'alcool.

### *Action d'une lessive bouillante de potasse sur le trinitrométhylnitramidophénol.*

En le faisant bouillir avec une lessive de potasse il se dégage de la méthylamine que je reconnus avec le chlorure de picryle et avec la benzine dinitrobromée $\alpha$. On déduit de cette expérience que le produit examiné ne renferme qu'un seul groupe méthyle attaché à l'azote.

### *Action des alcools méthylique et éthylique sur la tétranitrophénylméthylnitramine.*

Quand on dissout cette nitramine dans l'alcool méthylique bouillant, il se manifeste une réaction et l'on sent un

---

1) Ce Rec. T. VI, p. 254.

2) M. Bakhuis Roozeboom, à qui je communiquai les caractères particuliers de ce sel, en a fait le sujet d'une étude qui vient de paraitre dans ce Recueil.

éther azoteux. Par le refroidissement de la solution on obtient des cristaux jaune pâle fondant à 99° qui constituent l'éther méthylique du trinitrométhylnitramidophénol

$$C_6H(AzO_2)_3 . OCH_3 . Az\begin{matrix}CH_3\\AzO_2\end{matrix}$$

L'analyse a donné les résultats suivants:

0.2346 gr. ont fourni 0.0475 gr. $H_2O$ et 0.2598 gr. $CO_2$
0.220 gr. donnèrent 44 c.c. d'Az à 24° press. bar. 758 m.m. corr.

| Donc: | Trouvé. | | Théorie. |
|---|---|---|---|
| | 2.25 | H | 2.2 |
| | 30.20 | C | 30.28 |
| | 22.37 | Az | 22.08 |

L'acide azotique est sans action, même à chaud, car l'eau le précipite inaltéré. Exposé aux rayons solaires il se colore en brun. La méthylamine le transforme en dérivés de la trinitrométaphénylènediamine (voyez plus bas).

Avec l'alcool éthylique bouillant on obtient un éther éthylique qui se présente sous forme de cristaux jaune pâle fondant à 98°.

Le dosage de l'azote a donné les résultats suivants:

0.201 gr. ont fourni 38.7 c.c. d'Az à 26° press. bar. corr. 764 m.m.
0.200 „ „ „ 38.8 „ „ „ 27° „ „ „ 759 „

| Donc: | Trouvé. | | Théorie. |
|---|---|---|---|
| | 21.48 | Az | 21.14 |
| | 21.34 | | |

Comme l'éther méthylique il n'est pas altéré par l'acide azotique. La méthylamine donne les mêmes produits qu'avec l'éther méthylique.

Dans ces réactions le groupe nitro à la place méta par rapport au groupe nitramido est substitué par un groupe méthoxyle et éthoxyle selon l'équation:

$$C_6H(AzO_2)_4Az\begin{matrix}CH_3\\AzO_2\end{matrix} + HOCH_3 = C_6H(AzO_2)_3.OCH_3.Az\begin{matrix}CH_3\\AzO_2\end{matrix} + HAzO_2$$

L'acide azoteux [1]) qui s'est formé peut réagir sur l'excès de l'alcool.

*Action de la méthylamine sur la tétranitrophényl méthylnitramine,*

Quand on fait réagir une solution aqueuse (33%) de méthylamine sur cette nitramine on voit une coloration rouge passagère et elle se transforme partiellement en un produit jaune que l'on sépare de la solution, qui contient un autre dérivé. Le rendement du produit insoluble semble être plus grand en employant une solution d'amine plus diluée.

On le sépare par filtration et le purifie par une cristallisation dans l'acide acétique. Il se présente alors sous forme de petits cristaux jaune d'or, fondant à 192°, qui constituent une trinitrométhylamidométhylnitramidobenzine:

$$C_6H.(AzO_2)_3\,AzH.CH_3\,,\,Az\begin{matrix}CH_3\\AzO_2\end{matrix}.$$

Voici les résultats de l'analyse:

0.2200 gr. ont fourni 0.051 gr. $H_2O$ et 0.2426 gr. $CO_2$.
0.2034 „ donnèrent 48.2 c.c. d'Az à 24°, press. bar. 762 m.m. corr.

| Donc: | Trouvé. | | Théorie pour $C_8H_8Az_6O_8$ |
|---|---|---|---|
| | 2.6 | H | 2.5 |
| | 30.2 | C | 30.38 |
| | 26.69 | Az | 26.57 |

Dans ce cas un groupe nitro est substitué par un groupe méthylamido. En acidulant la solution, qui contient un excès de méthylamine et en chauffant un peu, il se dégage de l'azote, par l'action de l'acide azoteux sur la méthylamine.

Il se forme en même temps un précipité jaune canari dont la description se trouve ci-dessous.

On obtient la trinitrométhylamidométhylnitramidobenzine

---

1) On pourrait attendre dans cette réaction un isomère de l'acide azoteux, auquel on donne généralement la formule O.Az.OH. Cet isomère serait donc $H.AzO_2$, et avec l'alcool il pourrait donner le nitroéthane. Un examen plus détaillé sera nécessaire pour éclaircir cette question.

encore par l'action de la méthylamine sur l'éther éthylique du trinitrométhylnitramidophénol.

Avec l'acide nitrique (p. s. 1, 5) il donne, déjà à froid, la trinitrométaphénylènediméthyldinitramine, fondant et se décomposant à 205°, que j'ai décrite il y a quelque temps [1]).

En employant une solution concentrée de méthylamine et en chauffant, la tétranitrophénylméthylnitramine se transforme en un produit qui se dissout dans l'excès de l'amine. En sursaturant la solution avec l'acide chlorhydrique il y a dégagement d'azote et l'on obtient un précipité jaune canari. Le même corps se forme quand on traite à chaud la trinitrométhylamidométhylnitramidobenzine ou l'éther éthylique du trinitrométhylnitramidophénol avec une solution aqueuse de méthylamine. Cristallisé dans l'acide acétique il se présente sous forme de petits cristaux jaune d'or, fondant à 235°.

L'analyse a donné les chiffres exigés par une trinitrodiméthyl phénylènediamine $C_6H(AzO_2)_3(AzH.CH_3)_2$

0.234 gr. ont fourni 0.0762 gr. $H_2O$ et 0.305 gr. $CO_2$.
0.200 gr. donnèrent 46.2 c.c. d'Az à 24°, press. bar. 762 m.m. corr.

| Trouvé. | | Théorie. |
|---|---|---|
| 3.61 | H | 3.32 |
| 35.34 | C | 35.42 |
| 25.95 | Az | 25.83 |

Le produit obtenu est identique à la trinitrodiméthylmétaphénylènediamine [2]) dont il offre tous les caractères.

Avec l'acide sulfurique il donne les colorations caractéristiques. Dissous dans l'acide nitrique (p. s. 1, 5) il donne naissance à la nitramine correspondante, fondant à 205°. Il se dissout dans une solution aqueuse de méthylamine.

Je me suis persuadé que le produit que j'ai décrit l'année dernière se dissout aussi dans une solution aqueuse de

---

1) Ce Rec. T. VII, p. 4.
2) Loc. cit. p. 5.

méthylamine. Il semble se former une combinaison que l'on peut obtenir à l'état cristallisé.

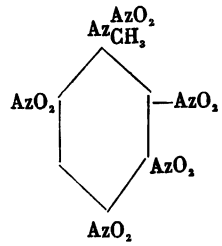
Par l'action de la méthylamine sur la tétranitrophénylméthylnitramine et sur la trinitrométhylamidométhylnitramidobenzine, il semble que le groupe nitro attaché à l'azote soit substitué par l'hydrogène. Je crois cependant que la réaction s'est effectuée d'une autre manière et que le groupe nitramido-alkylé est substitué par le groupe méthylamido. Dans un cas analogue, c'est à dire en traitant la trinitrophénylméthylnitramine avec la diéthylamine j'ai obtenu, il y a plusieurs années, une trinitrodiéthylaniline. Si la réaction a eu lieu dans le sens indiqué, il doit s'être formé la méthylnitramine de M.M. Franchimont et Klobbie. Faute de méthylamine, je ne pouvais pas décider cette question pour le moment.

L'ammoniaque et la diméthylamine réagissent facilement avec la tétranitrophénylméthylnitramine.

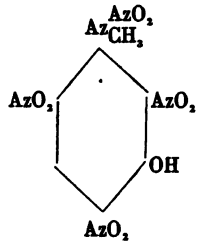
Quand on verse quelques gouttes d'aniline sur cette nitramine il y a inflammation. Avec la diméthylaniline en solution alcoolique il donne une coloration verte.

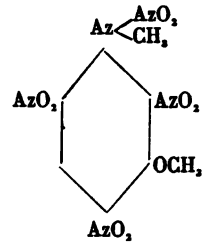
Avec le sel de potassium de la méthylnitramine, il y a dégagement de gaz.

Les transformations décrites que subit la tétranitrophénylméthylnitramine et surtout celle qui donne naissance à la trinitrodiméthylmétaphénylènediamine, dont j'ai déterminé la structure l'année passée, permet d'en donner la formule, que l'on peut représenter par:

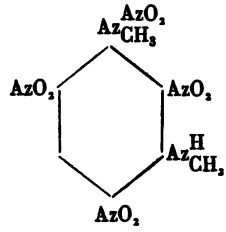


Pour les produits obtenus dans le cours de ce travail on a alors:




Trinitrométhylnitramidophénol. Ether méthylique de ce phénol.




Trinitrométhylamidométhylnitramidobenzine.

Dans la tétranitrophénylméthylnitramine le groupe nitro, placé entre deux autres, est devenu si mobile que l'on peut le substituer par le groupe OH, par l'action de l'eau chaude, et par $OCH_3$ et $OC_2H_5$, par l'action des alcools éthylique et méthylique bouillants. La substitution d'un groupe nitro par $AzH_2$ à la température ordinaire est déjà observée par M. Henriques [1]) pour un trinitrophénol dans lequel il accepte trois groupes nitro placés l'un à côté de l'autre.

La découverte de la tétranitrophénylméthylnitramine et des substitutions caractéristiques qu'elle subit donnent un appui aux interprétations que j'ai données dans un autre mémoire [2]) pour expliquer la formation de l'acide styphnique.

Je crois que c'est le premier dérivé tétranitré de la benzine dont la structure est déterminée.

---

1) Ann. d. Chemie **215**, p. 343. 2) Ce Rec. T. VII, p. 10.

Leide, Juin 1889. *Lab. de Chim. org. de l'Université.*

**Contributions à la connaissance de l'action de l'acide azotique sur les corps organiques.**

PAR M.M. A. P. N. FRANCHIMONT ET E. A. KLOBBIE.

---

Pour compléter la connaissance de l'action de l'acide azotique sur les corps organiques surtout sur ceux contenant de l'hydrogène, lié soit au carbone, soit à l'azote, nous avons préparé plusieurs composés, que nous avons soumis à cette action. Nous donnerons dans ce mémoire une courte description des corps nouveaux, que nous avons dû préparer pour ces recherches, ainsi que le résultat de l'action de l'acide azotique sur eux et sur quelques autres corps déjà connus.

*Nitromalonates méthylique et éthylique.*

Quand on verse lentement et en agitant, du malonate méthylique ou éthylique dans cinq fois son poids d'acide azotique réel bien refroidi, on ne voit aucune réaction se produire, si ce n'est que le liquide prend une teinte légèrement jaunâtre. Après une demi heure on versa lentement la solution sur du carbonate de sodium humecté d'eau et refroidi. Le liquide jaune fut épuisé par l'éther qui en retira un peu de malonate non attaqué. Puis on y ajouta en refroidissant de l'acide sulfurique faible, qui en sépara un corps liquide; en agitant plusieurs fois le mélange avec de l'éther ou avec du chloroforme un obtint une solution

de l'éther nitromalonique, qui, par évaporation prudente du dissolvant, fournit cet éther, ainsi que le prouva un dosage d'azote, fait avec le produit brut obtenu par le malonate de méthyle.

0.2353 gr. donnèrent 15.2 c.c. d'Az à 22° pression réduite à 0° 761 m.m.

| Donc: | Trouvé. | Calculé pour $CH.NO_2(CO_2.CH_3)_2$. |
|---|---|---|
| | 7.32 % d'Az | 7.90 |

Les nitromalonates méthylique et éthylique sont des liquides jaunâtres plus lourds que l'eau et non solubles dans ce liquide. Ils se comportent comme des acides, puisqu'ils décomposent le carbonate de sodium. En outre ils se dissolvent immédiatement et en dégageant de la chaleur, dans une solution aqueuse d'ammoniaque et si l'on évapore cette solution et qu'on recristallise le résidu par l'eau, l'on obtient une combinaison de l'éther avec l'ammoniaque, qui cristallise très bien dans l'eau en petits cristaux durs, blancs ou légèrement jaunâtres, d'apparence rhombique. Cette combinaison est obtenue aussi, sous forme de poudre blanche, lorsqu'on fait passer un courant d'ammoniaque sec par la solution éthérique du nitromalonate.

La combinaison avec l'ammoniaque du nitromalonate de méthyle, qui fond à environ 166° en se décomposant, a été complètement analysée. En voici le résultat: 0.2000 gr. donnèrent 26.1 c.c. d'Az à 23°, pression 760 m.m. à 21°.
0.1380 „ „ 0.1540 gr. $CO_2$ et 0.0703 gr. $H_2O$.

| Donc: | Trouvé. | | calculé pour $C\begin{cases}CO_2CH_3)_2\\H.AzH_3\\AzO_2\end{cases}$ |
|---|---|---|---|
| | 30.43 | C | 30.92 |
| | 5.66 | H | 5.15 |
| | 14.67 | Az | 14,43 |

Dans le dérivé éthylique correspondant on n'a dosé que l'azote.

Ce corps qui ressemble au précédent fond à environ 150° en émettant des gaz.

0.2000 gr. donnèrent 22.8 c.c. d'Az à 22° pression 769.5 m.m. à 21°.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Donc: | Trouvé. | | Calculé pour $C\begin{cases}(CO_2C_2H_5)_2\\H\,.\,AzH_3\\AzO_2\end{cases}$ |
| | 13.04 | Az | 12.61 |

La combinaison du nitromalonate de méthyle avec l'ammoniaque est peu soluble dans l'alcool absolu, même à chaud. Elle se dissout dans l'alcool faible et cristallise dans ce dissolvant, par l'évaporation dans un exsiccateur, sous la même forme que par l'eau.

Nous n'avons pas réussi jusqu'ici à obtenir d'autres sels, car la solution de la combinaison avec l'ammoniaque ne fournit pas de précipité dans les sels de cuivre, d'argent, de plomb, de zinc et de barium. Le sulfate ferreux, colore la solution en brun, peut-être le produit nitré est-il réduit par ce réactif. Si on laisse s'évaporer spontanément une solution de la combinaison ammoniacale, additionnée d'acétate de cuivre, les deux corps cristallisent séparément.

Lorsqu'on y ajoute de l'acide sulfurique faible, l'éther nitromalonique est mis en liberté, avec les propriétés qu'il avait auparavant.

### *Isosuccinate méthylique.*

Cet éther fut préparé en traitant d'abord l'acide $\alpha$ chloropropionique, dissous dans l'eau et saturé par du carbonate de potassium, avec du cyanure de potassium. La solution fut évaporée et le résidu mélangé avec de l'alcool méthylique, par lequel on fit passer longtemps et à chaud un courant de gaz chlorhydrique. Le produit fut versé dans l'eau, neutralisé par du carbonate de sodium et épuisé par l'éther.

Après un fractionnement répété on obtint un liquide incolore, doué d'une odeur agréable, aromatique, peu soluble

dans l'eau, d'un poids spécifique de 1.107 à 15° et bouillant à 178—179°.5 sous une pression de 770 m.m. à 21°.

L'analyse élémentaire a donné le résultat suivant:

0.3411 gr. donnèrent 0.6140 gr. $CO_2$ et 0.2215 gr. $H_2O$.

| Donc: | Trouvé. | | Calculé. |
|---|---|---|---|
| | 49.09 | C | 49.31 |
| | 7·21 | H | 6.85 |

Cet éther donne sans aucun doute un dérivé nitré, mais beaucoup plus difficilement que le malonate, ou moins stable en présence d'acide azotique; puisqu'il ne peut avoir de caractère acide, sa purification et sa séparation de l'isosuccinate non nitré est plus difficile, de sorte que nous n'avons pas encore réussi à l'obtenir pur. Voici les preuves de sa formation.

L'isosuccinate méthylique se dissout dans l'acide azotique réel en dégageant de la chaleur; quelque temps après la solution se colore en vert puis en brun mais ne dégage que peu de gaz.

Si l'on verse la solution sur du carbonate de sodium avant qu'elle se colore et si l'on en retire le produit par l'éther on n'obtient que l'isosuccinate non attaqué. Si on laisse la solution à soi pendant quelques jours, le produit qu'on en retire contient 5.72 % d'azote; la quantité calculée pour le nitro-isosuccinate de méthyle est de 7.33 %.

Une courte ébullition avec de l'acide azotique fournit un produit qui a donné à l'analyse les résultats suivants:

0.3185 gr. donnèrent 17.8 c.c. d'Az à 24° press. 767.5 m.m. à 22°.
0.2444 „ „ 0.3488 gr. $CO_2$ et 0.1137 gr. $H_2O$.

| Donc: | Trouvé. | | Calculé. |
|---|---|---|---|
| | 38.92 | C | 37.69 |
| | 5.17 | H | 4.71 |
| | 6.30 | Az | 7.33 |

Un chauffage au bain-marie d'environ deux heures fournit un produit contenant 6.85 % d'azote, mais le rendement est de plus en plus faible.

Si l'on verse un volume du produit, qui contient pro-

bablement une assez forte quantité de nitro-isosuccinate méthylique, dans deux volumes d'une forte solution aqueuse d'ammoniaque en agitant, le liquide s'échauffe beaucoup et se remplit de paillettes nacrées, faiblement jaunâtres, peu ou non solubles dans l'éther. Ces paillettes séparées par filtration, lavées à l'éther et recristallisées par l'eau se fondent à ± 110° et fournirent à l'analyse le résultat suivant:

0.2000 gr. fournirent 0.2304 gr. $CO_2$ et 0.1280 gr. $H_2O$.
0.1300 „ „ 20.7 c.c. d'Az à 26.°5 press. 767.5 m.m. à 25°.
Donc: 31.41 % C, 7.11 % H et 17.72 % Az.

Ce corps se conduit comme une combinaison ammoniacale; il perd de l'ammoniaque en le chauffant avec de l'eau et en le laissant à l'air. Les chiffres obtenus, excepté celui de l'azote, correspondent à peu près avec ceux exigés par une combinaison ammoniacale du nitropropionate méthylique à savoir:

32 % C, 6.66 % H et 18.6 % Az.

La solution ammoniacale de laquelle s'étaient déposées ces paillettes fut épuisée par l'éther qui en retira de l'uréthane méthylique, qu'on reconnut aisément à sa forme et à son point de fusion. La solution, débarrassée de l'uréthane, fournit des cristaux fondant à 206°, très peu solubles dans l'alcool absolu même bouillant, qu'on présuma être l'isosuccinamide [1]).

---

1) Nous n'avons pas trouvé qu'on ait fait mention quelque part de ce corps, donc pour en connaître les propriétés et afin de pouvoir le comparer au produit, obtenu ainsi qu'il a été indiqué ci-dessus, nous avons dû le préparer. A cette fin nous avons dissous de l'isosuccinate méthylique dans deux fois son volume d'ammoniaque aqueuse. Peu après cette dissolution déposa des cristaux qu'on lava et sécha. Ils donnérent par l'analyse le résultat suivant:

0.2000 gr. fournirent 0.2980 gr. $CO_2$ et 0.1268 gr. $H_2O$.
0.2000 „ „ 43 c.c. d'Az à 25°, pression 768 m.m. à 24°.

| Donc: | Trouvé. | | Calculé |
|---|---|---|---|
| | 40.63 | C | 41.38 |
| | 7.05 | H | 6.90 |
| | 24.14 | Az | 24.13 |

Il semble donc que l'action de l'ammoniaque sur le nitro-isosuccinate ait lieu selon l'équation suivante:

$$\begin{array}{c} CO_2CH_3 \\ | \\ CH_3C\,AzO_2 \\ | \\ CO_2CH_3 \end{array} + 2\,AzH_3 = CH_3 . \begin{array}{c} HAzH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CO_2CH_3 \end{array} . AzO_2 + AzH_2 . CO_2CH_3$$

Elle serait alors comparable à celle sur les alkylnitro-uréthanes.

Nous espérons pouvoir trouver le temps de mettre ce fait hors de doute.

*Alkylamides.*

L'action de l'acide azotique a été examinée sur les trois corps suivants: 1⁰. Diacétyléthylènediamine. Ce corps fut préparé selon M. Hofmann [1]). Il est très lentement attaqué par l'acide azotique réel à la température ordinaire et fournit du protoxyde d'azote. Il est isomère avec la succindiméthylamide symétrique, qui est beaucoup plus rapidement attaquée, ainsi que l'ont montré des expériences comparatives, faites dans les mêmes circonstances.

2⁰. L'anhydride de l'acide $\delta$ amidovalérianique ou oxypipéridine, préparé selon M. Schotten [2]). 3⁰. L'anhydride de l'acide $\gamma$ amidovalérianique ou oxyméthylpyrrolidine, préparé selon M. Tafel [3]).

Ces deux corps sont des amides internes et il était intéressant de savoir s'ils donneraient des dérivés nitrés stables,

---

L'isosuccinamide forme des prismes très courts, incolores, se fondant à 206°. Elle est presque insoluble dans l'éther, très peu soluble dans l'alcool absolu même bouillant.

Dissoute dans l'acide azotique réel elle dégage à la température ordinaire un mélange d'acide carbonique et de protoxyde d'azote en volumes presqu'égaux. Elle se comporte donc comme toutes les amides, c'est à dire elle fournit du protoxyde d'azote et un acide, l'acide isosuccinique, qui à son tour, ainsi qu'on le sait, est attaqué avec production d'acide carbonique.

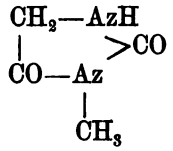
1) Ber. d. D. Ch. Ges. **21**. S. 2332.

2) Ber. d. D. Ch. Ges. **21**. S. 2241.

3) Ber. d. D. Ch. Ges. **19**. S. 2416.

avec l'acide azotique. L'expérience a démontré que tous les deux sont facilement attaqués par l'acide azotique à la température ordinaire en dégageant d'abord du protoxyde d'azote; ensuite une seconde réaction a lieu, qui consiste très probablement dans l'oxydation de l'acide oxyvalérianique qui s'est formé dans la première réaction et qui sera étudiée prochainement.

*Méthylhydantoïne*




Ce corps fut préparé d'une manière analogue à celle dont s'est servi M. Pinner pour obtenir des dérivés de la phénylhydantoïne [1]), c'est à dire en chauffant pendant trois heures à 100° une solution de deux parties de potasse caustique dans seize parties d'alcool méthylique sec avec trois parties d'hydantoïne et six parties d'iodure de méthyle. Le liquide, qui était coloré en rouge-brun, fut évaporé à siccité et épuisé par l'éther, qui n'en retira que très peu. Lavé avec un peu d'alcool absolu, le résidu avait déjà perdu un peu de sa couleur; il fut épuisé par l'alcool absolu bouillant, qui déposa par le refroidissement une substance cristallisée. Cette substance recristallisée dans l'eau et devenue incolore est la méthylhydantoïne, ainsi que le prouve le résultat de l'analyse:

0.2000 gr. donnèrent 44.5 c.c. d'Az à 20°, press. 752.5m.m.à15°.5.
0.2000 „ „ 0.3067 gr. $CO_2$ et 0.0997 gr. $H_2O$.

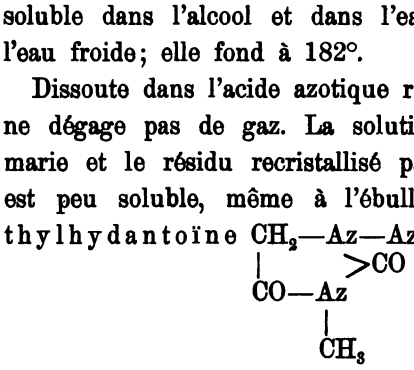
| Donc: | Trouvé. | | Calculé. |
|---|---|---|---|
| | 41.82 | C | 42.10 |
| | 5.54 | H | 5.26 |
| | 25.14 | Az | 24.56 |

Cette méthylhydantoïne cristallise en prismes assez courts; elle est très peu soluble dans l'éther, même bouillant, très

1) Ber. d. D. Ch. Ges. **21**. S. 2325.

soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante, moins dans l'eau froide; elle fond à 182°.

Dissoute dans l'acide azotique réel, cette méthylhydantoïne ne dégage pas de gaz. La solution fut évaporée au bain-marie et le résidu recristallisé par l'alcool, dans lequel il est peu soluble, même à l'ébullition. C'est la nitrométhylhydantoïne



$$\begin{array}{l} CH_2—Az—AzO_2 \\ | \quad\quad >CO \\ CO—Az \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_3 \end{array}$$

ainsi que le démontre suffisamment le résultat de l'analyse:

0.2000 gr. donnèrent 0.2169 gr. $CO_2$ et 0.0588 gr. $H_2O$.

| Donc: | Trouvé. | | Calculé. |
|---|---|---|---|
| | 29.57 | C | 30.18 |
| | 3.26 | H | 3.14 |

La nitrométhylhydantoïne cristallise dans l'alcool absolu sous forme de plaques minces très luisantes, fondant à 168° en se décomposant. Elle est très peu soluble dans l'eau froide; une ébullition avec l'eau la décompose en dégageant de l'acide carbonique. Le produit obtenu est sans doute la nitramido-acétméthylamide, qui par une ébullition prolongée est décomposée en produisant la méthylamide de l'acide glycolique.

Le sirop obtenu donna le résultat suivant par l'analyse:

0.200 gr. donnèrent 0.2036 gr. $CO_2$ et 0.1000 gr. $H_2O$.

| Donc: | Trouvé. | | Calculé pour nitramido-acétméthylamide. |
|---|---|---|---|
| | 27.76 | C | 27.06 |
| | 5.55 | H | 5.26 |

Par une ébullition plus longtemps prolongée la teneur en carbone du produit sirupeux augmenta.

La méthylhydantoïne décrite se comporte donc absolument comme l'hydantoïne elle-même envers l'acide azotique.

*Isodinitroglycolurile.*

Avec du glycolurile, faiblement jaunâtre, et de l'acide azotique nous avons obtenu un produit blanc, montrant sous

le microscope des cristaux ressemblant à ceux du staurolithe, insoluble dans l'eau et les dissolvants ordinaires, mais soluble dans l'acide azotique. Ce produit ne se décompose pas par ébullition avec de l'eau, ce qui le distingue déjà du dinitroglycolurile, que nous avons décrit sous le nom d'acetylènedinitrodiuréine (Ce Rec. VII, p. 18 et 246).

L'analyse de ce produit a fourni des résultats, qui nous font croire que c'est un isomère:

0.2000 gr. donnèrent 63.5 c.c. d'Az à 17° pression 759 m.m. à 15°
0.2000 „ „ 0.1520 gr. $CO_2$ et 0.0450 gr. $H_2O$.

| Donc: | Trouvé. | | Calculé pour dinitroglycolurile. |
|---|---|---|---|
| | 20.72 | C | 20.68 |
| | 2.50 | H | 1.72 |
| | 36.72 | Az | 36.20 |

Ce corps est immédiatement décomposé à la température ordinaire, en dégageant du protoxyde d'azote $Az_2O$, par une solution aqueuse d'ammoniaque. C'est une seconde propriété qui le distingue de l'acétylènedinitrodiuréine, qui n'est pas du tout attaquée par l'ammoniaque. La même décomposition a lieu avec une solution aqueuse de potasse caustique, mais celle-ci se colore fortement.

Dans les deux cas la solution obtenue, par addition d'acide acétique, dégage de l'acide carbonique, produit dans la décomposition mais retenu par l'alcali ou l'ammoniaque. En évaporant la solution ammoniacale dans le vide sur l'acide sulfurique, on obtient un résidu blanc, amorphe, gommeux, hygroscopique, qui par l'analyse donna les résultats suivants; qui s'accordent le mieux avec la formule empirique $C_4H_{12}Az_6O_4$.

0.2159 gr. donnèrent 77.5 c.c. d'Az à 24° press. 765.5 m.m. à 23°.
0.2478 „ „ 0.2065 gr. $CO_2$ et 0.1185 gr. $H_2O$.

| Donc: | Trouvé. | | Calculé. |
|---|---|---|---|
| | 22.72 | C | 23.07 |
| | 5.31 | H | 5.76 |
| | 40.39 | Az | 40.38 |

Ces recherches seront poursuivies en même temps que celles sur l'acétylénedinitrodiuréine.

*Acétyl- et butyryl-uréthane méthyliques.*

Ces deux corps furent préparés en chauffant au bain-marie, à un réfrigérant adscendant, des quantités équimoléculaires d'uréthane méthylique et de chlorure d'acétyle ou de butyryle, jusqu'à ce que le dégagement d'acide chlorhydrique eût cessé. Par le refroidissement on obtint des corps solides, peu colorés, qui furent recristallisés dans l'éther bouillant.

L'acétyluréthane méthylique $CH_3.CO.AzH.CO_2.CH_3$ est un corps incolore, se cristallisant en plaques de forme rhombique souvent triangulaires. Il fond à 93—94°.

Un dosage d'azote donna le résultat suivant:

0.2000 gr. donnèrent 21.6 cc. d'Az à 20°.5, press. 772.8 m.m. à 15°.

| Donc: | Trouvé. | | Calculé. |
|---|---|---|---|
| | 12.35 | Az | 11.97 |

Dissous dans cinq fois son poids d'acide azotique réel, on n'observe d'abord aucune réaction et si l'on verse après quelques minutes la solution sur du carbonate de sodium humecté d'eau, on peut en retirer au moyen d'éther, le corps intact, ainsi que le démontrent le point de fusion et l'analyse suivante.

0.2000 gr. donnèrent 21.4 cc. d'Az à 17°.5, press. 761.5 m.m. à 14°.5
0.2000 „ „ 0.3002 gr. $CO_2$ et 0.1110 gr. $H_2O$.

| Donc: | Trouvé. | | Calculé. |
|---|---|---|---|
| | 40.93 | C | 41.02 |
| | 6.16 | H | 5.98 |
| | 12.38 | Az | 11.97 |

Mais si l'on abandonne à soi la solution dans l'acide azotique elle commence, après un quart d'heure, à dégager des gaz, composés de volumes égaux de protoxyde d'azote $Az_2O$ et d'acide carbonique, presque une molécule par molécule de l'uréthane.

La butyryluréthane méthylique $C_3H_7.CO.AzH.$ $.CO.OCH_3$ obtenue, ainsi qu'il a été dit, est incolore et se présente sous la forme de longues aiguilles plates, luisantes, fondant de 107—108°. Elle est soluble dans l'alcool, moins dans l'éther. Le meilleur dissolvant pour la recristalliser c'est l'eau.

Un dosage d'azote donna le résultat suivant:

0.2000 gr. donnèrent 17.1 c.c. d'Az à 13°.5. press.761.5 m.m.à10°.

| Donc: | Trouvé. | | Calculé. |
|---|---|---|---|
| | 10.08 | Az | 9.65 |

Elle se comporte avec l'acide azotique absolument de la même façon que le dérivé acétylique. La solution traitée après quelques minutes de la manière indiquée a rendu le corps intact, ainsi que le prouvaient le point de fusion et un dosage d'azote.

0.2000 gr. donnèrent 17.3 c.c. d'Az à 20°, press. 764.5 m.m. à 7°.

| Donc: | Trouvé. | | Calculé. |
|---|---|---|---|
| | 9.99 | Az | 9.65 |

Mais si on laisse à soi la solution dans l'acide azotique, elle commence à dégager des gaz au bout de quinze minutes; ces gaz se composent de protoxyde d'azote et d'acide carbonique.

En répétant cette expérience et celle qui a été faite avec l'acétyluréthane, avec des quantités et dans des conditions égales, la seule différence qu'on ait pu observer est celle-ci que le dérivé acétylique dégage un peu plus rapidement les gaz que le dérivé butyrique, quoique tous les deux aient commencé presqu'en même temps.

L'uréthane méthylique elle-même $AzH_2.CO.OCH_3$ est immédiatement décomposée par l'acide azotique avec dégagement de $Az_2O$ (protoxyde d'azote) et de $CO_2$ en quantité théorique c'est à dire une molécule de chaque gaz pour une molécule d'uréthane.

*Carboxyméthyluréthane méthylique.*
$AzH(CO_2CH_3)_2$.

Après quelques essais infructueux en suivant les méthodes selon lesquelles M.M. Wurtz et Henninger [1]) ont obtenu la carboxéthyluréthane éthylique, nous avons obtenu la carboxyméthyluréthane méthylique en chauffant prudemment 10 p. d'uréthane méthylique avec 12 p. de carbonate de méthyle et 6 p. de sodium. Lorsque le sodium se fond une vive réaction a lieu, qu'on modère en enlevant la flamme et en refroidissant au besoin; puis on recommence à chauffer et ainsi de suite. Il se forme une masse solide blanche, qu'on épuise par l'éther pour en retirer l'uréthane non transformée. Après avoir éloigné aussi les fragments de sodium non attaqué on a porté la poudre, qui constitue sans doute le dérivé sodique de la carboxyméthyluréthane dans de l'acide sulfurique faible et on a épuisé à différentes reprises la solution par l'éther. Celui-ci fournit après évaporation des aiguilles brillantes du point de fusion de 134°; dont voici l'analyse.

0.2000 gr. donnèrent 18.8 c.c. d'Az à 17°, press. 759.5 m.m. à 15°.
0.2000 „ „ 0.2625 gr. $CO_2$ et 0.0976 gr. $H_2O$.

| Donc: | Trouvé. | | Calculé. |
|---|---|---|---|
| | 35.79 | C | 36.09 |
| | 5.42 | H | 5.26 |
| | 10.87 | Az | 10.52 |

C'est donc la carboxyméthyluréthane méthylique. Elle est difficilement soluble dans l'éther et se laisse facilement recristalliser par l'eau.

Ce corps n'est pas attaqué par l'acide azotique; au bout de huit jours la solution, qui n'avait dégagé aucune bulle de gaz, fut évaporée au bain-marie. Le résidu cristallisé par l'eau, avait le point de fusion du corps non attaqué à savoir 134°.

---

1) Bullet. Soc. Chim. 1885, T. XLIV, p. 26 et suiv.

Sans aucun doute la carboxyéthyluréthane éthylique se comporte de la même façon. Le produit, dont nous nous sommes servis, et qui avait été preparé selon les indications de WURTZ et HENNINGER l. c. n'était pas absolument pur, à en juger selon les dosages d'azote, dont le résultat excédait presque d'un pour cent la théorie, quoique le dosage de carbone et d'hydrogène fournit un résultat suffisant.

0.2184 gr. donnèrent 17.8 c.c. d'Az à 14° press. 766.8 m.m. à 15°.5.

| Donc: | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| | 9.65 | 8.69 |

Distillé dans le vide entre 149° et 151°, il avait le point de fusion de 52°—53°.

0.2000 gr. donnèrent 16.7 z.c. d'Az à 18°.5 press. 756 m.m. à 13°.5.
0.2000 „ „ 16.2 cc. d'Az à 16° press. 772.8 m.m. à 14°.5.
0.2050 „ „ 0,3348 gr. $CO_2$ et 0.1320 gr. $H_2O$.

| Donc: | Trouvé. | | Calculé. |
|---|---|---|---|
| | 44.54 | C | 44.72 |
| | 7.16 | H | 6.83 |
| | 9.55 9.58 | Az | 8.69 |

Après avoir laissé à soi la solution dans l'acide azotique pendant quatre jours, on a pu en retirer le corps intact, à en juger selon le point de fusion et le dosage d'azote.

0.2000 gr. donnèrent 16.4 c.c. à 22° pression 762 m.m. à 15°.5.

| Donc: | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| | 9.41 | 8.69 |

## *Méthylnitramine.*

$CH_3 . AzH . AzO_2$.

Ce corps, que nous avons déjà décrit [1]), a été encore obtenu en traitant la dinitrodiméthyloxamide symétrique [2]) avec de l'ammoniaque aqueuse. Le liquide s'échauffe et l'on observe que la dinitrodiméthyloxamide finement pulvérisée, qui ne s'y dissout pas, se transforme en un autre corps insoluble.

---

1) Ce Rec. 7. p. 353.
2) Ce Rec. 2. p. 97 et 333. 4. p. 198.

Après quelque temps on filtre et on lave; la solution aqueuse contient la combinaison de la monométhylnitramine avec l'ammoniaque et la poudre blanche, qui reste sur le filtre, est de l'oxamide. Recristallisée par l'eau bouillante elle fournit le résultat suivant dans un dosage d'azote.

0.2000 gr. donnèrent 54.5 c.c. d'Az à 16° press. 768 m.m. à 18.°.5.

| Donc: | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| | 32.02 % Az | 31.82 |

La solution ammoniacale de la méthylnitramine fut légèrement acidulée par l'acide sulfurique faible et épuisée à différentes reprises par l'éther, qui après distillation fournit la méthylnitramine cristallisée se fondant à 37°—38° et dont le dosage d'azote a donné le résultat suivant.

0.2000 gr. donnèrent 64 c.c. d'Az à 18° press. 765.5 m.m. à 14°.5.

| Donc: | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| | 37.16 % Az | 36.84 |

La réaction se passe donc selon l'équation:

$$\begin{array}{l} CO-Az<\begin{matrix}CH_3\\AzO_2\end{matrix} \\ | \\ CO-Az<\begin{matrix}CH_3\\AzO_2\end{matrix}\end{array} + 4AzH_3 = \begin{array}{l} COAzH_2 \\ | \\ COAzH_2\end{array} + 2CH_3.Az<\begin{matrix}AzO_2\\H.AzH_3\end{matrix}.$$

Nons avons préparé aussi le sel potassique de la monométhylnitramine en la dissolvant dans une lessive de potasse à 20 %, dont nous avons employé un peu moins que ne l'aurait exigé le calcul. Puis nous y avons ajouté de l'alcool absolu et enfin de l'éther sec, qui fournit un précipité cristallisé en fines aiguilles, qu'on sépara sur un filtre et lava avec de l'éther sec. Après l'avoir séché dans le vide sur l'acide sulfurique, il donna le résultat suivant dans le dosage de potassium.

0.5045 gr. donnèrent 0.3800 gr. $K_2SO_4$.
0.5180 „ „ 0.3914 „ „

| Donc: | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| | 33.90 et 34 % K | 34.21 |

Le sel potassique détone violemment quand on le chauffe mais non par le choc d'un marteau. Il se dissout assez bien dans l'alcool ordinaire, moins dans l'alcool absolu. Sa solution aqueuse a une réaction alcaline au papier de tournesol.

Ce sel fut mélangé avec un peu d'éther sec et du chloroformiate de méthyle en quantité calculée, puis chauffé au bain-marie à un réfrigérant adscendant. Le produit fut épuisé par l'éther, qui après distillation laissa un résidu liquide qu'on a laissé pendant quelque temps dans un exsiccateur. L'analyse donna ensuite le résultat suivant:

0.2300 gr. donnèrent 41.9 c.c. d'Az à 12° press. 748.5 m.m. à 12°.
0.3550 „ „ 0.3563 gr. $CO_2$ et 0.1572 gr. $H_2O$.

| Donc: | Trouvé. | | Calculé pour $Az\begin{cases}CO_2CH_3\\AzO_2\\CH_3\end{cases}$ |
|---|---|---|---|
| | 27.37 | C | 26.86 |
| | 4.92 | H | 4.47 |
| | 21.15 | Az | 20.90 |

Ce corps, qui constitue un liquide incolore, est sans aucun doute le dérivé nitré de la méthyluréthane méthylique. Dans sa dissolution éthérique un courant d'ammoniaque sec produisit un précipité blanc qu'on sépara par filtration. L'éther fournit par distillation l'uréthane méthylique, qui fut reconnue comme telle à son point de fusion. Le précipité fut placé dans le vide sur l'acide sulfurique où il subit une dissociation complète. D'abord le corps solide se liquéfie en perdant de l'ammoniaque; plustard il se solidifie de nouveau et présente alors le point de fusion 37° et les autres propriétés de la méthylnitramine.

Des essais provisoires dans lesquels on a fait réagir l'éther monochloracétique, le chlorure d'acétyle et le chlorure de butyryle sur le sel potassique de la monométhylnitramine n'ont pas donné de résultats nets; nous y reviendrons.

*Dialkyluréthanes.*

Dans ce Recueil T. III p. 218 (Note au bas de la page) il a été déjà mentionné un essai provisoire avec l'éther éthylique de l'acide diméthylamidoformique (diméthylurethane éthylique). Avec l'acide azotique il se produisit une oxydation car „même en refroidissant il arrive assez vite un moment où a lieu un dégagement tumultueux de vapeurs rouges." En répétant cette expérience, nous avons versé le produit obtenu par la dissolution de l'uréthane susdite dans l'acide azotique après la violente réaction, sur du carbonate de sodium humecté d'eau, et nous avons épuisé ensuite la liqueur par de l'éther. La solution éthérique séchée sur du carbonate de potassium, fut traitée avec un courant de gaz ammoniaque sec, qui produisit un précipité. Ce précipité était la combinaison de la méthylnitramine avec l'ammoniaque, ainsi qu'il fut démontré en le dissolvant dans l'acide sulfurique faible et en épuisant la solution par de l'éther, qui en retira la méthylnitramine.

Le point de fusion des cristaux et un dosage d'azote suffisaient largement pour la reconnaître. La solution éthérique ammoniacale fournit par distillation l'uréthane éthylique du point de fusion 53°.

Il s'est donc formé par l'acide azotique la monométhylnitro-uréthane éthylique, l'un des groupes méthyle ayant été éliminé par oxydation, ainsi que c'est le cas avec quelques autres diméthylamides [1]).

L'action de l'ammoniaque sur ce dérivé nitré a donné selon l'équation:

$$CH_3 . Az\begin{cases} AzO_2 \\ CO_2C_2H_5 \end{cases} + 2\,AzH_3 . = CH_3 . Az\begin{cases} AzO_2 \\ H . AzH_3 \end{cases} + AzH_2 . CO_2C_2H_5 +$$

1) Van Romburgh Ce Rec. 2. p. 108, 3. p. 392 et suiv.

la combinaison de la monométhylnitramine avec l'ammoniaque et l'uréthane éthylique.

Nous avons ensuite préparé l'éther méthylique de l'acide diméthylamidoformique (diméthyluréthane méthylique) $(CH_3)_2Az . CO_2 . CH_3$, qui n'était pas encore connu.

La diméthyluréthane méthylique s'obtient aisément en traitant le chloroformiate de méthyle avec une solution aqueuse de diméthylamine de 33 %.

C'est un liquide incolore d'une odeur de menthe.

Son point d'ébullition est à 131° sous une pression corrigée de 760 m.m. Son poids spécifique est de 1.012 à 15°.

L'analyse a donné les résultats suivants:

0.3254 gr. donnèrent 40.5 c.c. d'Az à 24°.5, press. 754 m.m. à 25°.5.
0.3480 „ „ 0.5933 gr. $CO_2$ et 0.2816 gr. $H_2O$.

| Donc: | Trouvé. | | Calculé. |
|---|---|---|---|
| | 46.46 | C | 46.60 |
| | 8.99 | H | 8.73 |
| | 13.75 | Az | 13.59 |

Cette uréthane se comporte envers l'acide azotique absolument de la même façon que la précédente. Lorsqu'on la dissout dans l'acide azotique réel refroidi à 0°, une violente réaction se déclare après quelques minutes et donne lieu à un dégagement tumultueux de vapeurs rouges. La réaction terminée on a traité la solution, ainsi qu'il a été décrit dans le cas précédent, et on a obtenu le dérivé nitré de la monométhyluréthane méthylique, qui par l'ammoniaque a fourni l'uréthane méthylique et la méthylnitramine combinée à l'ammoniaque.

### *Dérivés de la pipéridine.*

L'azotate de pipéridine, obtenu sous forme de cristaux très hygroscopiques, n'est nullement attaqué par l'acide azotique réel, même à l'ébullition.

L'acétylpipéridine, préparée selon M. Schotten [1]),

1) Ber. d. D. chem. Ges. 15. 426.

avait le point d'ébullition à 227°—228° sous une pression de 761 m.m. à 21°; le poids spécifique était de 1.005 à 15°.

Un dosage d'azote fournit le résultat suivant:

0.2438 gr. donnèrent 24.1 c.c. d'Az à 21°.5 press. 761 m.m. à 21°.

| Donc: | Trouvé. | | Calculé. |
|---|---|---|---|
| | 11.20 % | d'Az | 11.02 |

Si l'on verse ce corps dans l'acide azotique réel, la solution s'échauffe un peu, puis revient à la température ordinaire et si après vingt minutes on la verse sur du carbonate de sodium on n'en retire par l'éther que de l'acétylpipéridine intacte. Si on laisse la solution plus longtemps à soi, elle se colore en rouge et un lent dégagement de gaz commence; ces gaz se composent d'acide carbonique et d'azote ou d'oxydes d'azote. En versant la solution après 18 heures sur du carbonate de sodium on en retira par l'éther un corps liquide, qui se colora en brun et qui renfermait 2 % plus d'azote que l'acétylpipéridine. On a lieu de croire que l'acétylpipéridine fournit lentement la nitropipéridine, qui elle même est décomposée par l'acide azotique, ainsi qu'on le verra par les expériences qui suivent.

La pipéryluréthane méthylique, préparée selon M. Schotten [1]) produit un sifflement quand on la verse dans l'acide azotique réel, refroidi par un mélange de glace et de sel et le liquide se colore immédiatement en rouge foncé; si on verse la solution après quelques instants dans de l'eau, il se produit un précipité presque blanc, qui, lavé à l'eau et séché, a le point de fusion et les autres propriétés du corps, obtenu par M. Schotten (avec un acide azotique de concentration inconnue, mêlé avec de l'urée) et décrit par lui sous le nom de nitrodéhydropipéryluréthane méthylique. Nous avons aussi préparé le corps de la manière indiquée par ce chimiste, et nous avons pu constater que non seulement il a le même point de fusion, mais aussi qu'il se conduit de la même façon envers l'ammoniaque.

---

1) Ber. d. D. Chem. Ges. **16**. 647.

L'analogie entre la diméthylamine et la pipéridine (amine secondaire interne) et par conséquent entre la diméthyluréthane méthylique et la pipéryluréthane méthylique nous faisait croire que la réaction s'était passée avec les deux corps d'une façon analogue, c'est à dire que par une oxydation le chaînon de la pipéridine se serait ouvert et que le groupe $AzO_2$ serait attaché à l'azote; ainsi qu'avec la diméthyluréthane un groupe méthyle est oxydé, détaché de l'azote et remplacé par $AzO_2$. De sorte que le corps en question pourrait avoir p. e. pour formule $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}Az{<}^{AzO_2}_{CO_2CH_3}$

C'est pourquoi nous l'avons traité par l'ammoniaque tant en solution éthérique qu'en solution aqueuse, mais nous n'avons pas réussi à obtenir une décomposition analogue à celle de la méthyl nitro-uréthaneméthylique $CH_3 - Az{<}^{AzO_2}_{CO_2CH_3}$, car uous n'avons pu trouver de trace d'uréthane méthylique.

Cette décomposition sera examinée plus tard en détails.

La pipérylurée a été préparée par M. Cahours [1]; malheureusement ce savant n'avait indiqué aucune propriété à laquelle on pût la reconnaître. Nous l'avons préparée de la manière indiquée par lui, c'est à dire en évaporant ensemble des solutions aqueuses de sulfate de pipéridine et d'isocyanate de potassium. Nous l'avons recristallisée par l'éther et par le chloroforme, et nous l'avons obtenue sous forme de fines aiguilles fondant entre 105° et 106°.

Un dosage d'azote donna le résultat suivant:

0.2000 gr. donnèrent 38.1 c.c. d'Az à 21° press. 771 m.m. à 21°.

| Donc: | Trouvé. | | Calculé. |
|---|---|---|---|
| | 21.93 % | d'Az | 21.87 |

L'azotate obtenu en évaporant dans le vide, sur la potasse caustique, une solution aqueuse de l'urée à laquelle on avait

---

1) Ann. chim. phys. (3). **38**. 84.

ajouté la quantité calculée d'acide azotique, forme de petits cristaux brillants et durs. Il fond à ± 67°. L'acide azotique fut dosé par titrage:

| Trouvé. | | Calculé. |
|---|---|---|
| 33.16 % | d'$AzO_3H$ | 32.98 |

Si l'on porte la pipérylurée dans de l'acide azotique réel refroidi à — 10° elle commence presque immédiatement à dégager de l'acide carbonique en quantité à peu près théorique c'est à dire environ une molécule pour une molécule de l'urée. Si on laisse revenir la solution à la température ordinaire, une seconde réaction se manifeste bientôt; le liquide jusqu'ici incolore prend une teinte rougeâtre et il se dégage de l'acide carbonique mêlé à de l'azote et à des vapeurs rouges. Mais si, au lieu de laisser se passer cette seconde réaction on verse la solution incolore, qui a dégagé de l'acide carbonique, sur du carbonate de sodium, on peut en retirer ensuite au moyen d'éther un corps liquide, qui se colore bientôt dans le vide sur l'acide sulfurique, après l'évaporation de l'éther. Ce liquide coloré en brun-jaunâtre fut analysé et fournit des résultats, qui s'accordent avec ceux qu'aurait exigé la nitropipéridine.

0.2760 gr. donnèrent 53.7 c.c. d'Az à 24° press. 762.3 m.m. à 24°.
0.2284 „ „ 0.3847 gr. $CO_2$ et 0.1657 gr. $H_2O$.

| Donc: | Trouvé. | | Calculé. |
|---|---|---|---|
| | 45.93 | C | 46.15 |
| | 8.06 | H | 7,69 |
| | 21.79 | Az | 21.54 |

La nitropipéridine se forme de la même manière que la diméthylnitramine [1]) et il faudra donc admettre, du moins provisoirement, que le groupe $AzO_2$ est attaché à l'azote.

Nous l'examinerons plus tard en détails, pour le moment nous nous sommes contentés de constater qu'elle est décom-

---

1) Ce Rec. 2. p, 123.

posée par l'acide azotique à la température ordinaire; ce qui explique les résultats obtenus avec l'acétylpipéridine.

La solution de la nitropipéridine dans l'acide azotique réel à la température ordinaire commence à dégager des gaz au bout de dix minutes; ces gaz se composent d'acide carbonique et d'azote ou d'oxydes d'azote. La solution, après que le dégagement a cessé, est fortement colorée en rouge, et ne précipite pas par l'eau. Les produits qui se forment dans cette réaction seront examinés prochainement. Déjà en évaporant la solution nous en avons retiré un acide incolore, facilement soluble dans l'eau, soluble dans l'éther, cristallisant dans ce dissolvant en petits prismes. En outre il se forme un corps jaune volatil.

La nitropipéridine distille avec les vapeurs d'eau et se présente alors sous la forme d'un liquide incolore, plus lourd que l'eau [1]), peu soluble dans l'eau froide plus dans l'eau chaude. Elle ne se solidifie pas par un refroidissement à — 10°.

Le dosage d'azote du corps, distillé avec les vapeurs d'eau, fournit le résultat suivant:

0.2015 gr. fournirent 39.1c.c. d'Az à 24°5 press.764.5 m.m. à 24°.

| Donc: | Trouvé. | | Calculé. |
|---|---|---|---|
| | 21.73 | Az | 21.54 |

Sous une pression réduite à 0° de 765 mm. elle bout, sous une légère décomposition à 245°, le produit distillé fournit par le dosage d'azote le résultat suivant.

0.2820 gr. fournirent 53.8 c.c. d'Az à 21.°5 press. 764 m.m. à 20'.

| Donc: | Trouvé. | | Calculé. |
|---|---|---|---|
| | 21.76 | Az | 21.54 |

*Ethers alkyloxamiques.*

Si l'on verse l'éther éthylique de l'acide diméthyloxamique

1) Le poids spécifique à 21°, déterminé dans un petit picnomètre est de 1.158.

dans l'acide azotique réel aucune réaction ne se produit; après avoir laissée à soi la solution pendant 18 heures, nous l'avons versé dans de l'eau, saturé par du carbonate de sodium et épuisé par l'éther. Celui-ci fournit après distillation un liquide bouillant à 242° sous une pression réduite à 0° de 765 m.m.

Un dosage d'azote fournit le résultat suivant:
0.2519 gr. fournirent 22.1 c.c. d'Az à 23° pression 770 m.m. à 24°.

Donc: trouvé 9.98 % d'Az, tandis que l'éther non attaqué exige 9.65 % d'Az.

Le point d'ébullition et le dosage d'azote prouvent déjà assez que le corps n'a subi aucun changement par l'acide azotique; mais pour surcroit nous en avons fait l'analyse, dont voici le résultat:

0.2515 gr. donnèrent 0.4564 gr. $CO_2$ et 0.1774 gr. $H_2O$.

| Donc: | Trouvé. | | Calculé. |
|---|---|---|---|
| | 49.49 | C | 49.65 |
| | 7.83 | H | 7.58 |

De cinq grammes qu'on avait employés, on en réobtint quatre. Une ébullition avec l'acide azotique donna le même résultat.

Nous avons ensuite tâché de nous procurer l'éther méthylique de l'acide diméthyloxamique et quoique nous n'avons pas réussi à l'obtenir complètement pur, les résultats obtenus suffisent pourtant pour démontrer que cet éther aussi n'est pas attaqué par l'acide azotique.

Le produit, que nous avons employé, était un liquide incolore d'un poids spécifique de 1.105 à 15° et bouillant sous une pression de 765 m.m. à 24° entre 236°.5 et 238°.5. Il ne changea pas par des distillations répétées et fractionnées soit sous pression ordinaire, soit dans le vide, et même pas par un traitement avec l'acide azotique pendant 18 heures, ainsi que l'indiquent les résultats des analyses.

I est faite avec le corps distillé sous pression ordinaire; II avec le corps redistillé dans le vide; III avec celui traité avec l'acide azotique.

| | I. | II. | III. | Calculé. |
|---|---|---|---|---|
| C | 47.32 | 47.44 | 47.60 | 45.80 |
| H | 7.35 | 7.45 | 7.65 | 6.87 |
| Az | 10.67 | | 10.49 | 10.68 |

On voit, ainsi que nous l'avons dit, que le corps, quoique pas pur, n'est cependant pas changé par l'acide azotique.

M. WALLACH a publié en 1877 [1]) la préparation de l'éther éthylique de l'acide monométhyloxamique; nous avons tâché de nous procurer de la même manière l'éther méthylique correspondant et nous croyons avoir réussi. Vingt grammes de monométhylamine dissous dans trente gr. d'alcool méthylique furent versés lentement sur 76 gr. d'oxalate méthylique mêlé avec un peu d'alcool méthylique et refroidi. Il se forma un précipité de diméthyloxamide. Le jour suivant on filtra à la trompe et le liquide fut distillé au bain-marie pour chasser l'alcool méthylique. Le résidu, après être revenu à la température ordinaire, se solidifia. Il fut épuisé presque complètement par de l'éther froid qui dissout l'oxalate méthylique non transformé. Le résidu fut extrait par l'alcool méthylique qui après évaporation spontanée fournit de beaux cristaux, qu'on recristallisa dans le même dissolvant pour les débarrasser d'un peu de diméthyloxamide moins soluble dans ce liquide qu'eux.

Ces cristaux sont l'éther méthylique de l'acide monométhyloxamique $\begin{array}{l} CO\,.\,Az\begin{smallmatrix}H\\CH_3\end{smallmatrix} \\ | \\ CO_2CH_3 \end{array}$ ainsi que le prouve l'analyse.

0.2000 gr. donnèrent 0.2973 gr. $CO_2$ et 0.1112 gr. $H_2O$.
0.2000 „ „ 22.2 c.c. d'Az à 25° press. 768 m.m. à 25°.

| Donc: | Trouvé. | | Calculé. |
|---|---|---|---|
| | 40.54 | C | 41.02 |
| | 6.17 | H | 5.98 |
| | 12.46 | Az | 11.96 |

1) Annal. d. Chem. **184**. p. 59.

Ce corps se présente sous la forme de courts prismes incolores, se fondant à 85°. Il est peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'eau et l'alcool méthylique.

Dissous dans l'acide azotique réel il dégage de la chaleur, mais pas de gaz; nous n'avons réussi en aucune façon à en obtenir un dérivé nitré, ni à la température ordinaire ni à l'ébullition. Si l'on verse sa solution azotique dans de l'eau et qu'on sature par le carbonate de sodium, le liquide sent fortement l'amine et on y trouve de l'oxalate de sodium, mais il ne cède rien ou presque rien à l'éther.

---

**L'influence de certains groupes d'atomes sur l'action de l'acide azotique avec les corps organiques.**

PAR M. A. P. N. FRANCHIMONT.

---

L'action de l'acide azotique sur les corps organiques a une haute importance, non seulement pour les corps aromatiques mais en général. Si elle a lieu avec des corps contenant de l'hydrogène, lié soit au carbone soit à l'azote, elle consiste assez généralement dans, ou commence avec la formation d'eau et la substitution d'hydrogène par le groupe $AzO_2$.

Quelques fois les produits formés ne sont pas stables dans les conditions où ils se trouvent alors et subissent une décomposition ultérieure, ce qui pourrait faire croire à un autre mode d'action de l'acide azotique; d'autres fois les produits sont assez stables pour pouvoir être isolés, comme il arrive avec plusieurs corps aromatiques.

Si l'on tâche de se rendre compte, de ce que les corps aromatiques semblent mieux se prêter à cette réaction, qu'en général les corps aliphatiques, la raison ne peut être trouvée que 1° dans la grande quantité de carbone par comparaison à la faible teneur en hydrogène, de sorte que les propriété spéciales du carbone y prédominent, 2° dans l'arrangement des atomes. Appelons provisoirement encore le groupe $C_6H_5$

un groupe négatif, comme on le fait d'ordinaire, le groupe $AzO_2$ étant aussi un groupe négatif et même éminemment négatif, on voit que l'hydrogène lié au carbone du groupe négatif $C_6H_5$ se laisse facilement substituer par le groupe négatif $AzO_2$. Le groupe $C_6H_4.AzO_2$ serait plus négatif que $C_6H_5$ et $C_6H_3(AzO_2)_2$ encore plus négatif que $C_6H_4.AzO_2$ et ainsi de suite. Or il est connu qu'après avoir introduit dans la benzine trois groupes $AzO_2$, on ne peut y introduire directement, au moyen de l'acide azotique, un quatrième. Donc ayant rendu le groupement de plus en plus négatif on arrive à un degré tel que l'acide azotique ne réagit plus sur lui. Si en effet la cause de ce phénomène réside dans le degré auquel un groupe est négatif, il semble qu'on puisse avoir dans l'acide azotique un moyen pour mesurer ce degré.

Dans la benzine, d'autres groupes négatifs peuvent être introduits en telle quantité que les atomes d'hydrogène restant ne réagissent plus sur l'acide azotique, ce qui dépend aussi des places qu'elles occupent. Mais dans la benzine l'arrangement cyclique des atomes pourrait aussi jouer un rôle, de sorte qu'il vaut mieux étudier le phénomène avec des composés plus simples, toutefois en partant de l'idée, qui s'est déjà confirmée par des travaux antérieurs, publiés dans ce Recueil, qu'un groupe d'atomes négatif à un certain degré, peut communiquer à l'hydrogène, lié en même temps que lui au carbone ou à l'azote, la faculté de réagir sur l'acide azotique et de se faire substituer par $AzO_2$, tandis que par l'accumulation des groupes dits négatifs, cette faculté d'abord acquise peut se perdre de nouveau.

Il va sans dire que la plus ou moins grande facilité avec laquelle cette réaction se produit est aussi en rapport avec la température et la concentration de l'acide azotique. C'est pourquoi les expériences, afin d'être comparables entre elles, ont été faites avec l'acide azotique réel à la température ordinaire, si du moins le contraire n'est pas indiqué.

Pour les corps dans lesquels l'hydrogène, qui réagit sur

l'acide azotique, est lié au carbone je n'ai pas beaucoup à ajouter à ce qui a été dit il y a deux ans [1]).

Je montrais alors que pour faire réagir l'hydrogène lié au carbone sur l'acide azotique à la température ordinaire, il faut la présence simultanée d'autres groupes; car le méthane ne réagit pas. Ces groupes appartiennent à ceux qu'on appelle négatifs, car l'éthane et le propane ne réagissent pas, mais l'acétone le fait bien. Il semble donc que le groupe carbonyle puisse exercer cette influence, qui cependant se perd lorsqu'il est lié à l'hydroxyle OH, car l'acide acétique ne réagit pas.

La présence simultanée du groupe carboxyle et d'un autre tel que $CH_3, AzH_2$ ne produit pas cet effet, car ni l'acide propionique ni la glycocolle ne réagissent. Je puis ajouter maintenant que les groupes $SO_3H$ et CAz sont de même sans reproduire la faculté en question, car ni l'acide sulfonacétique [2]) ni l'acide cyanacétique ne sont attaqués par l'acide azotique réel à la température ordinaire. On ne connaît pour le moment qu'un second groupe carboxyle [3]) qui puisse produire cet effet, car l'acide malonique et ses dérivés monalkyliques sont attaqués à la température ordinaire, ainsi qu'il a été démontré [4]). Il est vrai que l'acide nitré, qui doit se former en premier lieu, semble être instable dans ces conditions, et se décompose avec production de deux molécules d'acide carbonique, moyen facile pour distinguer, avec une quantité minime, les acides monalkylmaloniques des acides dialkylmaloniques. La preuve que l'action commence avec une nitration a été fournie dans le mémoire précédent; car les éthers composés de l'acide malonique ont donné des dérivés nitrés et l'isosuccinate de méthyle a aussi

---

1) Ce Rec. VI p. 224.

2) Ce Rec. VII p. 28,

3) Peut être qu'ici aussi un second groupe CO puisse déjà exercer cette influence, car l'éther acètacétique est attaqué.

4) Ce Rec. IV p. 393 et V 281,

fourni des indications suffisantes pour admettre la formation d'un dérivé nitré, quoique instable en présence d'acide azotique.

Ajoutons que ni la dinitrométhane, ni la dinitroéthane ne donnent avec l'acide azotique des dérives trinitrés, tandis que la trinitrométhane donne la tétranitrométhane. Deux groupes $AzO_2$ ne correspondent donc pas avec deux groupes carboxyle, quant à leur influence sur l'hydrogène lié au même atome de carbone, mais trois groupes $AzO_2$ fournissent à cet hydrogène la faculté de réagir sur l'acide azotique.

Remarquons enfin que presque tous les corps, contenant le groupe acétyle $CH_3$-CO, ont été décomposés par l'acide azotique de la même façon, c'est à dire avec production d'acide acétique, quoique la facilité avec laquelle cette réaction se fait présente de grande différences. L'acide acétique lui-même, qui contient aussi ce groupe, n'est plus attaqué du tout. Dans quelques cas on a cru avoir des indices de la production de dérivés nitrés dans le groupe acétyle.

---

L'hydrogène lié à l'azote n'a pas la faculté de réagir sur l'acide azotique à la température ordinaire, ainsi que le démontre l'ammoniaque. Cette faculté ne lui est pas fournie par l'influence de groupes alkyle, car ni les amines aliphatiques primaires ni les secondaires ne réagissent sur l'acide azotique. Mais l'hydrogène obtient cette faculté entre autres [1]) lorsqu'à l'azote se trouve lié en même temps que lui le groupe carbonyle CO, car toutes les amides $C_nH_{2n+1}COAzH_2$ réagissent sur l'acide azotique, à la température ordinaire; le dérivé nitré auquel on s'attendrait paraît instable, du moins en présence de l'acide azotique, car l'on obtient tou-

---

1) Quant au groupe $SO_2$ voyez ce Rec. III, 417 et V, 274.

jours du protoxyde d'azote $Az_2O$. Du reste il a été démontré que les nitramines acides [1]) sont décomposées par l'acide azotique avec production de $Az_2O$, il n'est donc pas étonnant que les nitramides acides auraient cette même propriété.

Or les propriétés d'un groupe d'atomes, ou des atomes formant ce groupe, dépendent de l'influence réciproque dans le même sens ou dans un sens inverse, de tous les groupes ou atomes liés avec lui. L'hydrogène lié à l'azote sera donc influencé non seulement par le groupe CO, mais aussi par d'autres groupes ou atomes, liés à cet atome d'azote, et l'influence du groupe CO dépend aussi de ce qui lui est lié.

Pour arriver à une évaluation de cette influence il faut l'étudier d'abord dans les cas les plus simples. Prenons par exemple dans la formule générale des amides $R.COAzH_2$, $R = CH_3$ en remplaçant successivement un second atome d'hydrogène de l'ammoniaque par différents groupes tels que $CH_3$, $CO.CH_3$, $CO.OCH_3$ etc. on a la série suivante de corps.

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CH_3.CO.AzH.H \\ CH_3.CO.AzH.CH_3 \\ CH_3.CO.AzH.CO.CH_3 \\ CH_3.CO.AzH.CO.OCH_3 \\ \qquad\text{etc} \end{array}$$

Il a été démontré que tous ces corps réagissent sur l'acide azotique à la température ordinaire avec production de protoxyde d'azote et d'acide acétique. La seule différence qu'on ait pu observer, réside dans la facilité plus ou moins grande avec laquelle la réaction se produit. Ainsi en prenant les expériences avec les mêmes quantités et dans les mêmes circonstances on voit qu'avec l'acétméthylamide il dure plus longtemps avant que le dégagement de $Az_2O$ commence qu'avec l'acétamide; avec la diacétamide plus longtemps qu'avec l'acétméthylamide, avec l'acétyluréthane méthylique encore plus longtemps et ainsi de suite. Dans

1) Ce Rec. VII, p. 18.

aucun de ces cas on n'a réussi à isoler le dérivé nitré.

Puisqu'il est démontré que déjà le groupe $CH_3$ exerce une influence (retardatrice) quoique faible sur la marche de la réaction, comparons les dérivés de la méthylamine, analogues à ceux de l'acétamide.

II. $CH_3.AzH.H$
$CH_3.AzH.CH_3$
$CH_3.AzH.CO.CH_3$
$CH_3.AzH.CO.OCH_3$
etc.

Les deux premiers corps ne réagissent point sur l'acide azotique à la température ordinaire; le troisième, qui figure déjà dans la première liste (l'acétméthylamide), donne un dérivé nitré instable, tandis que le quatrième, la méthyluréthane méthylique, donne un dérivé nitré assez stable, pour pouvoir être isolé.

On voit que, quoique les groupes acétyle et carboxyméthyle exercent la même influence sur l'hydrogène lié à l'azote, le résultat cependant n'est pas tout à fait le même; car, tandis que le groupe $CO.CH_3$ est détaché de l'azote, le carboxyméthyle y reste fixé. Comparons donc les dérivés de l'uréthane, analogues à ceux de la méthylamine et de l'acétamide.

III. $CH_3O.CO.AzH.H$
$CH_3O.CO.AzH.CH_3$
$CH_3O.CO,AzH.CO.CH_3$
$CH_3O.CO.AzH.CO.OCH_3$
etc.

Le premier, l'uréthane méthylique, réagit immédiatement avec production de $Az_2O$, mais le produit nitré est instable et se décompose en même temps. Le second, qui figurait dans la liste précédente, donne très rapidement un dérivé nitré assez stable. Le troisième, qui figurait déjà dans la première liste, est lentement décomposé avec production

d'$Az_2O$, d'acide acétique, d'acide carbonique etc. Le quatrième enfin ne réagit plus du tout sur l'acide azotique (même à chaud). (Voir le mém. précédent).

On voit donc de nouveau qu'en accumulant l'élément négatif — l'oxygène — dans le voisinage du groupe AzH on arrive à empêcher totalement l'action de l'hydrogène lié à l'azote sur l'acide azotique, qui au commencement est produite par l'influence de ce même élément.

Nous aurions beaucoup pu étendre ces listes en y ajoutant les dérivés des acides trichloro- et triméthylacétique des acides heptylique, butyrique et d'autres, qui ont été examinés sous ce rapport dans les dernières années et sur lesquels ont été faites des communications dans ce Recueil. Ce qui en résulte c'est que tous les corps, contenant un groupe $C_nH_{2n+1}$ attaché au groupe CO lié à l'azote, donnent un dérivé nitré instable en présence d'acide azotique et dégagent du protoxyde d'azote. La stabilité du produit nitré ne commence qu'après avoir attaché au groupe CO un groupement assez négatif tel que $OCH_3$; elle peut être empêchée par l'influence d'autres groupes ou éléments.

Déjà dans des mémoires antérieurs on a indiqué quelques différences dans l'influence des groupes alkyle; nous n'y revenons pas pour le moment, mais nous voulons examiner ce qui arrive, lorsqu'un atome hydrogène est enlevé au groupe $CH_3$, et que les restes de deux molécules se sont réunis. Comparons par exemple.

$$CH_3O.CO.AzH.CH_3 \quad \text{à} \quad \begin{array}{l} CH_3O.CO.AzH.CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3O.CO.AzH.CH_2 \end{array}$$

méthyluréthane méthylique éthylènediuréthane méthylique.

La faculté de donner un dérivé nitré assez stable se trouve également chez les deux corps.

L'éthylènediamine elle-même ne réagit pas sur l'acide azotique ; ainsi que son dérivé diméthylique, obtenu dans la réduction de l'éthylènediméthyldinitramine. Mais introduisons y deux groupes acétyle, alors le corps réagit,

quoique très lentement en produisant du protoxyde d'azote. Donc nous pouvons dresser cette liste, comparable à la seconde.

$$\text{IV.}\quad \begin{array}{c} H.AzH.CH_2.CH_2.AzH.H \\ CH_3.AzH.CH_2.CH_2.AzH.CH_3 \\ CH_3.CO.AzH.CH_2.CH_2.AzH.CO.CH_3 \\ CH_3O.CO.AzH.CH_2.CH_2.AzH.CO.OCH_3 \end{array}$$

L'effet produit par la perte de l'hydrogène se trahit très nettement dans l'action sur l'acide azotique, car la diacétyléthylènediamine réagit beaucoup plus lentement que l'acétméthylamide.

Cette perte d'hydrogène a une influence beaucoup moindre lorsqu'elle a eu lieu dans le groupe acétyle, car comparons

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.AzH.CH_3 \\ | \\ CH_2.CO.AzH.CH_3 \end{array} \quad \text{à son isomère} \quad \begin{array}{l} CH_3.CO.AzH.CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_3.CO.AzH.CH_2 \end{array}$$

succindiméthylamide symétrique — diacétyléthylènediamine

Le premier de ces corps réagit beaucoup plus facilement sur l'acide azotique que le second, il réagit presque aussi facilement que l'acétméthylamide, avec production de $Az_2O$.

En répétant les expériences dans des conditions et avec des quantités égales et en notant le temps qu'il faut pour que le dégagement de gaz commence et celui que ce dégagement dure, il est aisé de s'en convaincre.

La conduite de la diacétamide nous apprend que le groupe AzH placé entre deux groupes CO liés à des alkyles, réagit sur l'acide azotique; pour que la réaction n'ait plus lieu, il faut que dans ces alkyles et même dans tous les deux on introduise un élément négatif tel que l'oxygène; car l'acétyluréthane réagit encore. Le même effet, qui est produit par l'introduction d'oxygène, est obtenu aussi par une perte d'hydrogène, accompagnée de la formation d'une chaîne fermée; car tandis que

$$\begin{matrix} CH_3 . CO \\ \\ CH_3 . CO \end{matrix} > AzH. \qquad \begin{matrix} CH_2 . CO \\ | \\ CH_2 . CO \end{matrix} > AzH$$

diacétamide. succinimide.

réagit encore, quoique lentement, sur l'acide azotique. ne le fait plus.

La règle que le groupe AzH, placé dans une chaîne fermée entre deux groupes CO, ne réagit pas sur l'acide azotique, mais que, placé entre CO et un résidu d'hydrocarbure, il réagit encore, a été vérifiée de nouveau avec la méthylhydantoïne et les deux amides internes des acides $\gamma$ et $\delta$ amidovalérianique, ainsi qu'il a été décrit dans le mémoire précédent.

Ce qui a été nommé ci-dessus perte d'hydrogène, soit du groupe méthyle lié à l'azote, soit du groupe méthyle lié à CO, n'est autre chose, que substitution d'hydrogène par un groupe moins positif. Il y a donc raison de rechercher ce qui arrivera si par exemple dans le groupe $CH_3$, lié à CO, on substitue de l'hydrogène par des éléments ou des groupes dits négatifs. En d'autres termes quelle influence auront des éléments ou des groupes dits négatifs non directement liés à l'azote? C'est pour y répondre que nous pouvons comparer

$$\text{V.} \qquad \begin{matrix} CH_3 . AzH . CO . CH_3 \\ CH_3 . AzH . CO . CCl_3 \\ CH_3 . AzH . CO . CO . OCH_3 \\ CH_3 . AzH . CO . CO . AzH . CH_3 \end{matrix}$$

L'action de l'acide azotique sur la trichloracétméthylamide est excessivement lente, même après quelques heures on retrouva une partie de l'amide non attaquée; le dérivé nitré est décomposé avec production d'$Az_2O$ (Voir ce Rec. **6** p. 244)

Le troisième corps semble ne pas pouvoir donner un dérivé nitré (voir le mémoire précédent) tandis que le dernier fournit facilement un dérivé nitré assez stable.

Considérons maintenant l'action de l'acide azotique sur des corps analogues aux précédents, mais ayant l'atome d'hydrogène, qui était lié à l'azote, remplacé par le groupe méthyle, par exemple les dérivés correspondants de la diméthylamine.

$$
\text{VI.}\quad
\begin{array}{l}
(CH_3)_2 . Az . H \\
(CH_3)_2 . Az . CH_3 \\
(CH_3)_2 . Az . CO . CH_3 \\
(CH_3)_2 . Az . CO . OCH_3 \\
(CH_3)_2 . Az . CO . CCl_3 \\
(CH_3)_2 . Az . CO . CO . OCH_3 \\
(CH_3)_2 . Az . CO . AzH_2 \\
\qquad\text{etc.}
\end{array}
$$

Les deux premiers de ces corps ne sont pas attaqués par l'acide azotique à la température ordinaire. Le troisième fournit la nitrodiméthylamine; donc comme chez tous les autres dérivés acétyliques, le groupe acétyle est éliminé et remplacé par $AzO_2$. Le quatrième ne perd pas le carboxyméthyle mais un groupe $CH_3$, qui est oxydé et remplacé, même à basse température, par $AzO_2$ (voir le mémoire précédent.) Le cinquième et le sixième ne sont pas attaqués du tout. Le dernier enfin fournit la nitrodiméthylamine, de l'acide carbonique et de l'ammoniaque.

Ici encore on voit la grande influence du groupe carboxyméthyle, car la diméthyluréthane est le seul de ces corps dans lequel un groupe méthyle soit détaché de l'azote et remplacé par $AzO_2$. Ce n'est pas dire qu'aucun autre groupe ne pourrait produire par son influence le même effet, car M. van Romburgh, comme on le sait, a démontré il y a déjà quelques années la même chose pour la diméthyltrinitraniline; mais parmi les groupes simples, qui ont été considérés dans ce mémoire, seul le carboxyméthyle (ou éthyle) a cette faculté.

C'est l'action de l'acide azotique sur la diméthyluréthane, qui a conduit à des expériences avec la pipéridine et ses

dérivés. La question se présentait à savoir ce qui arriverait si à chacun des deux groupes $CH_3$ était enlevé un atome d'hydrogène et que les deux groupes méthylène fussent liés ensemble, de sorte qu'on aurait des dérivés de l'éthylène-imine, le premier amine secondaire interne. Ce corps, n'étant pas encore suffisamment connu, nous nous sommes servis provisoirement de son homologue la pipéridine. Les dérivés examinés correspondent à ceux des cas précédents, il ne manque que le dérivé méthylique.

$$\text{VII.}\quad \begin{array}{l} (CH_2)_5 . Az . H \\ (CH_2)_5 . Az . CO . CH_3 \\ (CH_2)_5 . Az . CO . OCH_3 \\ (CH_2)_5 . Az . CO . AzH_2. \end{array}$$

La pipéridine elle même ne réagit pas sur l'acide azotique. L'acétylpipéridine réagit comme tous les dérivés acétyliques, en produisant de l'acide acétique et la nitropipéridine, qui cependant est décomposée par l'acide azotique [1]). La pipéryluréthane semble réagir d'une façon analogue à celle de la diméthyluréthane, c'est à dire qu'il y a formation d'un dérivé nitré et oxydation. Donc, si les deux réactions sont analogues, il faut que la chaîne soit ouverte et oxydée et que le groupe $AzO_2$ se trouve à l'azote.

Le corps dernier, la pipérylurée, se conduit entièrement analogue à la diméthylurée non symétrique; il fournit de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et la nitropipéridine.

---

Ajoutons avant de terminer encore quelques mots sur le groupe $SO_2$, qui souvent est comparé au groupe CO. L'in-

1) La nitropipéridine est moins facilement attaquée par l'acide azotique que la pipéryluréthane, d'où l'on peut conclure que l'influence du groupe $AzO_2$ est moins forte que celle du carboxyméthyle; le même effet se remarque lorsque ces groupes sont liés au carbone.

fluence de ces deux groupes n'est pas la même sur l'hydrogène lié au carbone, ainsi que je l'ai démontré avec l'acide sulfonacétique [1]) qui n'est pas attaqué par l'acide azotique, tandis que l'acide malonique l'est au contraire.

Dans les deux suivantes séries de corps analogues:

| | | |
|---|---|---|
| $CH_3 . AzH . CO . AzH . CH_3$ | | $CH_3 . AzH . SO_2 . AzH . CH_3$ |
| $CH_3 . AzH . CO . C_2H_5$ | | $CH_3 . AzH . SO_2 . C_2H_5$ |
| $(CH_3)_2 . Az . CO . C_2H_5$ | et | $(CH_3)_2 . Az . SO_2 . C_2H_5$ |
| $(CH_3)_2 . Az . CO . Az(CH_3)_2$ | | $(CH_3)_2 . Az . SO_2 . Az(CH_3)_2$ |

ceux qui contiennent $SO_2$ se comportent de la même façon que ceux qui contiennent CO, seulement les dérivés nitrés que donnent les deux premiers sont plus stables, puisqu'on a pu les isoler [2]).

---

1) Ce Rec. VII, p. 28.
2) Ce Rec. III, p. 419, et V, p. 279.

# EXTRAITS.

## Sur l'ophioxyline.

PAR M. H. WEFERS BETTINK [1]).

La racine de l'Ophioxylon serpentinum (nom malais: Poelek padak), plante appartenant à la famille des Apocynées, est employée aux Indes Orientales comme médicament laxatif et comme vermifuge.

En traitant la poudre de cette racine par le chloroforme, l'auteur obtint une substance cristalline jaune qu'il débarrassa d'une matière visqueuse adhérente en la dissolvant dans l'eau bouillante, et en recristallisant plusieurs fois dans l'alcool la matière cristalline qui se déposa de la solution aqueuse. Pendant l'ébullition avec l'eau la substance en question à laquelle M. BETTINK a donné le nom d'ophioxyline, s'altère peu à peu et se transforme, surtout sous l'influence des alcalis, en une substance amorphe de couleur brunâtre. L'auteur n'obtint qu'environ 0.2 pct. d'ophioxyline pure et n'avait à sa disposition qu'une quantité de 6 grammes.

1) Nieuw Tijdschrift voor de pharmacie in Nederland, 2de Reeks, 21e Jaargang (1888). bl. 1. — Archiv. der Pharmacie. Bd. **226**, § 268.

La substance en question, à laquelle l'auteur attribue principalement les propriétés actives de la racine, se présente sous la forme d'aiguilles, appartenant au système quadratique. Elle a une saveur âcre; sa solution colore la peau en jaune pâle; cette teinte se fonce à la longue, finit par devenir d'un brun-noirâtre et n'est pas enlevée par l'action des acides, des alcalis et du chlorure de chaux.

L'ophioxyline est peu soluble dans l'eau bouillante ($\frac{1}{800}$), et moins encore dans l'eau froide ($\frac{1}{2200}$ à 15° C.); elle se dissout dans 21 parties d'alcool absolu froid et dans 3 parties d'alcool bouillant. Elle est très soluble dans le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, l'éther acétique et l'acide acétique glacial, assez soluble dans l'éther de pétrole et l'éther éthylique.

Son point de fusion est situé à 71.°8. Le matière se fond en formant un liquide rouge-foncé. Chauffée avec précaution en petite quantité elle se sublime à 135° sans s'altérer; elle est entraînée par la vapeur d'eau bouillante et se volatilise même, surtout à l'état humide, à la température ordinaire. C'est ce qu'on constate aisément en séchant la poudre d'ophioxyline sur de la chaux vive; en effet celle-ci prend peu à peu une teinte violette.

L'acide sulfurique concentré produit à froid une coloration rouge-sang; à une température plus élevée la matière prend une teinte indigo foncé. Par l'addition d'eau il se précipite une matière bleue soluble dans la potasse en produisant une couleur violette et dans l'ammoniaque en formant une liqueur verte. Cette dernière ne s'altère pas par l'ébullition. La matière bleue est peu soluble dans l'esprit de vin, dans le chloroforme, dans l'éther et dans l'éther acétique, insoluble dans la benzine et le sulfure de carbone.

L'acide azotique concentré n'attaque pas sensiblement l'ophioxyline à froid; l'acide azotique fumant et bouillant la décompose et forme une substance soluble dans l'acide sulfurique en produisant un liquide orangé-verdâtre, qui prend

une teinte rouge de sang par l'addition d'une solution alcoolique de chlorure ferrique. La solution de cette substance dans la soude caustique a une couleur vert-foncé, virant au rouge par la dilution.

L'ophioxyline n'est décomposée par l'acide chlorhydrique qu'à la longue à la température de l'ébullition; elle s'altère au contraire très vite par le contact avec l'acide chromique dissous dans l'eau et avec la solution de permanganate potassique. Une solution alcoolique de chlorure ferrique produit une coloration pourpre; les alcalis caustiques, les terres alcalines et les alcalis carbonatés dissolvent l'ophioxyline en lui donnant une couleur violette; cette couleur est encore visible dans une solution ammoniacale à une dilution de 1 : 200000.

La solution aqueuse de l'ophioxyline n'est pas précipitée ou altérée par la tannine, l'acide picrique, la solution de Mayer, le chlorure platinique, le chlorure mercurique et le chlorure aurique.

La solution alcoolique de la substance se décolore instantanément par l'addition du chlorure stanneux. Il se forme une substance cristalline, incolore, soluble dans le chloroforme et la benzine, produisant une teinte vert-foncé avec l'acide sulfurique et une teinte brunâtre avec une solution alcoolique de chlorure ferrique. Une trace d'acide azotique fait virer la couleur verte de la solution sulfurique au rouge.

La solution d'ophioxyline dans l'alcool prend une teinte pourpre-foncé par l'addition d'une solution alcoolique d'acétate cuivrique. Il se forme un précipité cristallisé brun-violet foncé, insoluble dans l'essence de pétrole. C'est un composé cuivrique peu stable à l'état dissous.

L'ophioxyline ne contient pas d'azote et de soufre. Les analyses, faites par M. Wefers Bettink (64 . 3 C et 4 . 4 H en moyenne) s'accordent assez bien avec la formule $C_{16}H_{12}O_6$. La teneur en cuivre du composé cuivrique (15 . 14 — 15.70 pct.) s'accorderait mieux avec la formule

$C_{18}H_{16}CuO_9$. De nouvelles recherches sont nécessaires pour fixer définitivement la formule.

L'auteur admet que l'ophioxyline est une substance aromatique; en effet par la distillation avec la poudre de zinc, il se forme des vapeurs, ayant l'odeur de la napthaline. De plus l'ophioxyline ressemble sous beaucoup de rapports au juglon, mais en diffère sensiblement par son point de fusion, qui est beaucoup moins élevé que celui du juglon (151°—154°).

A. C. O.

---

## La pression osmotique.

PAR M. J. H. VAN 'T HOFF [1]).

---

M. PFEFFER [2]) a indiqué un moyen de se procurer des vases perméables pour un dissolvant, mais imperméables pour une substance qui y est dissoute. Il les obtient en imprégnant des vases poreux, comme on les emploie dans les éléments galvaniques, par une solution de sulfate cuivrique à 3 pct. et en les faisant séjourner ensuite pendant quelque temps dans une solution de ferrocyanure potassique à 3 pct. Il se forme dans la paroi du vase poreux un précipité gélatineux ayant la propriété de faire passer un dissolvant comme l'eau, mais d'empêcher l'osmose d'une substance dissoute, comme par exemple le sucre.

Quand on remplit un tel appareil d'une solution aqueuse de saccharose et quand on l'entoure d'eau pure, après

---

1) Maandblad voor Natuurwetenschappen. XV. p. 1 et suiv.

2) Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.

l'avoir fermé hermétiquement par un couvercle qui laisse passer un manomètre à mercure, on voit monter le mercure, jusqu'à ce qu'il s'établisse un équilibre entre la pression de la colonne métallique et celle qui est exercée par le liquide pénétrant dans le vase. Cette pression est la pression osmotique. Dans les expériences avec une solution de saccharose à 1 pct. M. PFEFFER constata une pression de $^2/_3$ atmosphère.

M. VAN 'T HOFF, en donnant un résumé des faits constatés sur ce terrain, remarque en premier lieu, qu'il y a un rapport défini entre l'isotonie (l'égalité de pression osmotique), la tension de vapeur et le point de fusion, en tant que des solutions isotoniques ont la même tension de vapeur et le même point de fusion.

La vérité de cet énoncé peut être démontrée par le raisonnement, mais a été prouvée en outre expérimentalement par les expériences de M. TAMMAN quant à la tension de vapeur et par M. DE VRIES quant au point de fusion.

Si maintenant nous ne considérons que des solutions diluées à l'infini (ou ce qui revient au même dans la pratique: des solutions très diluées, p. ex. des solutions à 1 ou 2 pct.), celles-ci obéissent, comme les gaz, aux lois de Boyle, de Gay-Lussac et d'Avogadro, pourvu qu'on substitue à la notion de pression des gaz celle de la pression osmotique.

Cette analogie entre les solutions diluées et les gaz se conçoit aisément, suivant M. VAN 'T HOFF, quand on ne considère plus la pression osmotique comme l'effet d'une affinité de la substance dissoute pour le dissolvant, mais comme l'effet du choc exercé par les molécules de la matière dissoute sur les parois du vase. (Celles du dissolvant n'exerceront aucun effet, parce qu'elles ne sont pas retenues par la paroi et peuvent passer librement à travers la membrane gélatineuse.)

En effet il est probable que l'effet total des chocs exercés par les molécules, c'est à dire la pression, sera proportionnel

au nombre des molécules dans l'unité de volume. Il y aura donc proportionnalité entre la concentration et la pression osmotique, comme M. Pfeffer l'a du reste démontré par l'expérience. En second lieu l'élévation de température fait croître la force vive des molécules dissoutes (à ce qu'il paraît proportionnellement à la température absolue), et il s'en suit que la pression exercée sur les parois croîtra en proportion. C'est ce qui découle du reste des lois de la thermodynamique et est en accord avec les résultats des expériences de M. Pfeffer.

Il en est de même de la valabilité de la loi d'Avogadro pour les solutions diluées. On peut la déduire des lois de la thermodynamique et en calculant la pression que la quantité d'hydrogène, équivalente à 1 partie de sucre sur 100 c.c. d'eau, exercerait à 7° C., si elle était répartie sur le même volume, on arrive à $^2/_3$ atmosphère, comme l'a en effet trouvé M. Pfeffer pour la solution de saccharose à 1 pct.

Ce que nous venons de dire est en rapport intime avec les résultats de M. Raoult concernant l'abaissement moléculaire du point de congélation et la diminution de la tension de vapeur d'un dissolvant par la présence d'une matière dissoute.

En admettant l'analogie de la pression exercée par les gaz avec la pression osmotique, on peut même déterminer l'abaissement moléculaire du point de fusion et de la tension de vapeur. Les relations, dont il est question ici, sont très-simples [1]). En effet on peut les énoncer de la manière suivante:

1°. La diminution moléculaire de la tension de vapeur suivant M. Raoult est égale à $^1/_{100}$ du poids moléculaire du dissolvant. On en voit la preuve dans le tableau suivant, contenant le résultat d'expériences faites à ce sujet:

---

1) Voyez pour la déduction théorique: Zeitschrift für physikalische Chemie, I, 481.

| Dissolvant. | Poids moléc. | Diminution de la tens. de vap. |
|---|---|---|
| Eau | 18 | 0,185 |
| Chlorure de phosphore ($PCl_3$) | 137.5 | 1.49 |
| Sulfure de carbone | 76 | 0.8 |
| Chlorure de carbone ($CCl_4$) | 154 | 1.62 |
| Chloroforme | 119.5 | 1.3 |
| Amylène | 70 | 0.74 |
| Benzine | 78 | 0.83 |
| Iodure méthylique | 142 | 1.49 |
| Bromure méthylique | 109 | 1.18 |
| Éther | 74 | 0.71 |
| Acétone | 58 | 0.59 |
| Alcool méthylique | 32 | 0.33 |

2°. L'abaissement moléculaire du point de fusion suivant M. Raoult est égal a $^2/_{100}$ du carré du point de fusion absolu (T.) du dissolvant, divisé par sa chaleur latente de fusion (W.). Voici des données qui viennent à l'appui de cet énoncé.

| Dissolvant | Point de fusion absolu. | Chal. lat. de fusion. | Valeurs de $\frac{0.02\,T^2}{W}$ | Abaissement mol. du point de cong. |
|---|---|---|---|---|
| Eau | 273 | 79 | 19 | 19 |
| Acide acétique | 273 + 17 | 43 | 39 | 39 |
| Acide formique | 273 + 9 | 56 | 28 | 28 |
| Benzine | 273 + 5 | 29 | 53 | 50 |
| Nitrobenzine | 273 + 5 | 22 | 70 | 71 |

Ajoutons à ces exemples celui du bibromure d'éthylène. On trouva pour l'abaissement moléculaire du point de fusion 118° et pour le point de fusion 8°. Par le calcul M. van 't Hoff en déduisit pour la chaleur latente de fusion 13. Une détermination directe exécutée par M. Petterson de Stockholm donna le même résultat.

A la fin de sa note M. van 't Hoff remarque, qu'il y a plusieurs substances qui étant dissoutes, exercent une pression osmotique beaucoup plus considérable que celle qu'on

déduit de la théorie. L'acide chlorhydrique par exemple, dissous dans l'eau, a une pression presque double de celle à laquelle on s'attendrait.

M. VAN 'T HOFF croit devoir attribuer cette anomalie apparente à une dissociation dans les deux iones Cl et H, dont M. ARRHENIUS a le premier admis l'existence dans les solutions diluées [1]).

A. C. O.

---

## Détermination du poids moléculaire de la raffinose par la méthode plasmolytique.

PAR M. HUGO DE VRIES [2]).

---

On a proposé diverses formules pour exprimer la composition de la raffinose, déduites de la teneur en eau de cristallisation, trouvée à l'analyse; savoir

| | Poids mol. | Eau de crist. | Auteurs. |
|---|---|---|---|
| $C_{12}H_{22}O_{11} + 3\,H_2O$ | 396 | 13.64 pct. | BERTHELOT et RITTHAUSEN. |
| $C_{18}H_{32}O_{16} + 5\,H_2O$ | 594 | 15.15 „ | LOISEAU et SCHEIBLER. |
| $C_{36}H_{64}O_{32} + 10\,H_2O$ | 1188 | 15.15 „ | TOLLENS et RISCHBIET. |

Les différences entre les chiffres donnés pour l'eau de cristallisation s'expliquent par la difficulté de sécher complétement la substance sans l'altérer. Pourtant M. SCHEIBLER parvint enfin à une détermination exacte de la teneur en eau en séchant la raffinose pendant 14 jours dans le vide sur de l'acide sulfurique et puis au bain-marie. Sous ces circonstances la substance ne s'altérait pas et son poids resta constant après le chauffage à 100° C.

M. DE VRIES détermina le poids moléculaire par la méthode

---

1) Zeitschrift für physikal. Chemie I. 631.

2) Maandblad voor Natuurwetenschappen, XV. 8.

plasmolytique de la même maniére que dans ses recherches sur le coefficient isotonique de la glycérine [1]). Seulement cette fois il employa comme plante indicatrice la Tradiscantia discolor et plus spécialement les cellules violettes de l'épiderme de la nervure moyenne des feuilles adultes. Il trouva qu'une solution de 5.957 pct. de raffinose était isotonique avec 0.1 moléc. de saccharose, d'où l'on déduit pour le poids moléculaire de la raffinose le chiffre 595.7, presque identique avec celui qui est déduit de la formule $C_{18}H_{32}O_{16} + 5\ H_2O$ de M.M. Loiseau et Scheibler. L'auteur croit donc devoir adopter cette dernière formule.

A. C. O.

---

**Sur la présence de l'ammoniaque et de l'acide nitreux dans les eaux potables.**

PAR M. J. E. ENKLAAR [2]).

---

L'auteur fit plusieurs séries d'expériences afin de connaître l'origine de l'acide nitreux, qui se forme dans les eaux potables, tandis que la teneur en ammoniaque va en diminuant. Il détermina l'ammoniaque suivant la méthode usitée au moyen du réactif de Nessler; l'acide nitreux fut dosé avec une solution d'iodure zincique et d'amidon et en employant un liquide-étalon contenant 13.9 mgr. $N_2O_3$ par litre. On eut soin de secouer de temps en temps l'eau contenue dans des flacons bouchés, afin de la saturer autant que possible d'air atmosphérique.

Les résultats que l'auteur déduisit de ses expériences, sont les suivants.

---

1) Ce Recueil T. VII. 36.

2) Maandblad voor natuurwetenschappen, XV. p. 56 et suiv.

1°. Le procédé d'oxydation n'a pas lieu dans l'eau bouillie avant l'expérience. Il est très peu intense dans l'eau distillée.

2°. L'acide nitreux se forme par l'oxydation de l'ammoniaque sous l'influence de microbes. Ceux-ci ne semblent pas se développer dans l'eau distillée; par contre ils se multiplient vite dans de l'eau contenant du carbonate calcique et des matières organiques. Les microbes sont probablement identiques aux bactéries, qui d'après la découverte de M.M. Müntz et Schlösing, jouent un role important dans la nitrification. Ils tirent leur origine du sol qui a été en contact avec l'eau examinée.

3°. Les microbes sont tués ou leur action est paralysée par la présence d'acide libre.

4°. L'insolation a de même pour effet de ralentir et enfin d'arrêter l'action des microbes. Suivant M. Duclaux [1]) ce phénomène doit être attribué à une oxydation de leur substance organique et principalement de la matière grasse qui en fait partie.

5°. L'acide nitreux n'apparaît que quelques jours après la période où l'introduction de microbes détermine l'oxydation de l'ammoniaque. A C. O.

---

## Coefficients isotoniques de quelques sels.

Par M. HUGO DE VRIES [2]).

---

Les concentrations des solutions de plusieurs substances diverses ayant une pression osmotique égale, se prêtent, suivant l'hypothèse de M. Arrhenius, à calculer la somme

1) Revue scientifique, N°. 6. 188 p. 1 et suiv.

2) Z. für phys. Chem. III. p. 103 et suiv.

des iones et des molécules non dissociées qui sont supposées existant dans les dissolvants sur 100 molécules dissoutes.

La comparaison des nombres trouvés de cette manière, avec ceux qui sont déduits des expériences concernant la conductibilité électrique, prouve qu'il y a en général un accord assez satisfaisant entre les données obtenues suivant deux méthodes bien différentes [1]).

Quelques substances cependant montraient sous ce rapport une discordance assez sensible, entre autre le sulfate magnésique. C'est pourquoi M. de Vries détermina de nouveau le coefficient isotonique de quelques sels par la méthode plasmolytique. Voici les résultats de ces expériences:

Coefficients isotoniques.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Urée | 1.70 | Chlorure calcique | 4.73 |
| Sulfate magnésique | 2.13 | Chlorure magnésique | 4.74 |
| Chlorure potassique | 3.08 | Chlorure strontique | 4.22 |
| Chlorure lithique | 3.26 | Azotate calcique | 4.22 |
| Chlorure ammonique | 3.10 | Ferrocyanure potassique | 5.26 |

En prenant comme base de comparaison l'urée [2]) et pour unité exprimant la somme des iones et des molécules non dissociées, le chiffre 100 pour cette substance, on arrive au tableau suivant:

| | Concentration. | Coefficient isotonique. | Somme d'iones et de molécules non dissociées. |
|---|---|---|---|
| Urée. | 0.26 mol. | 1.70 | 100 |
| $MgSO_4$ | 0.38 „ | 2.13 | 125 |
| KCl | 0.14 „ | 3.08 | 181 |
| LiCl | 0.13 „ | 3.26 | 192 |
| $NH_4Cl$ | 0.148 „ | 3.10 | 182 |
| $CaCl_2$ | 0.184 „ | 4.73 | 278 |
| $MgCl_2$ | 0.19 „ | 4.74 | 279 |
| $SrCl_2$ | 0.18 „ | 4.58 | 269 |
| $Ca(NO_3)_2$ | 0.18 „ | 4.22 | 248 |
| $Fe(CN)_6K_4$ | 0.089 „ | 5.26 | 309 |

1) Voyez Z. für phys. Chem. II. p. 430.

2) Il n'y pas de raison à supposer que les molécules de l'urée soient dissociées en iones par la dissolution dans l'eau.

M. de Vries donne enfin un tableau, où sont inscrites les sommes d'iones et de molécules non dissociées, déduites des expériences plasmolytiques et de celles qui se basent sur la conductibilité électrique. Ce tableau montre en général une concordance bien meilleure entre les deux séries des nombres que celui qu'il a dressé auparavant en se servant de la glycérine comme unité de comparaison. Comme l'on verra, les chlorures des métaux alcalino-terreux offrent encore une discordance sensible.

| Substance conductrice. | Concentration en équivalents. | Somme d'iones et de mol. non dissociées déduites: du coefficient isotonique. | Somme d'iones et de mol. non dissociées déduites: de la conductibilité électrique. | Différence. |
|---|---|---|---|---|
| $C_4H_6O_5$ | — | 111 | 107 | — 4 |
| $C_4H_6O_6$ | — | 119 | 111 | — 8 |
| $MgSO_4$ | 0.38 | 125 | 135 | + 10 |
| $KNO_3$ | 0.13 | 176 | 180 | + 4 |
| $NaNO_3$ | 0.13 | 176 | 173 | — 3 |
| KCl | 0.14 | 181 | 187 | + 6 |
| NaCl | 0.16 | 179 | 182 | + 3 |
| $NH_4Cl$ | 0.15 | 182 | 185 | + 3 |
| LiCl | 0.13 | 192 | 179 | — 13 |
| $KC_2H_3O_2$ | 0.13 | 176 | 181 | + 5 |
| $K_2C_2O_4$ | — | 231 | 232 | + 1 |
| $K_2SO_4$ | 0.2 | 230 | 234 | + 4 |
| $CaCl_2$ | 0.184 | 278 | | — 32 |
| $MgCl_2$ | 0.19 | 279 | 246 | — 33 |
| $SrCl_2$ | 0.18 | 269 | | — 24 |

A. C. O.

## Sur la connexion entre la pression osmotique, l'abaissement du point de congélation et la conductibilité électrique.

PAR M. L. TH. REICHER [1]).

---

Comme l'ont démontré les expériences de M. HUGO DE VRIES [2]), il y a souvent un désaccord entre les résultats des expériences plasmolytiques et des déterminations de la conductibilité électrique quant à la question, dans quelle proportion les molécules des sels dissous dans l'eau sont dissociées dans leurs iones.

De même les recherches sur l'abaissement du point de congélation n'ont pas toujours à ce sujet donné des résultats analogues à ceux qui ont été obtenus par la détermination de la conductibilité électrique.

M. REICHER a pris à tâche de déterminer le pouvoir conducteur électrique des sels offrant ces discordances et a employé à cet effet la méthode de M. KOHLRAUSCH. La température à laquelle il opérait était la même (14°) que celle qui a été observée par M. DE VRIES dans ses recherches plasmolytiques.

Comme d'ordinaire on obtint des nombres tendant à devenir constants quand on poussait la dilution jusqu'à l'extrême, ce qui permit de déduire la conductibilité électrique pour l'état de dilution à l'infini.

M. REICHER a déduit de ses données les sommes d'iones et de molécules non dissociées qui se trouvent, suivant l'hypothèse de M. ARRHENIUS, dans les solutions aqueuses des

---

1) Maandblad voor natuurwetenschappen, XV, p. 108 en verv. Voir aussi J. H. VAN 'T HOFF en L. TH. REICHER. Zeitschr. f. phys Chem., III, 198. u. f.

2) Ce Recueil, VIII, p. 328.

sels examinés et les a comparées avec celles qui découlent des expériences d'un autre ordre. Nous communiquons ici deux tableaux que nous trouvons dans la note de M. Reicher.

| Noms des composés. | Concentration en équivalents. | De Vries. Coeff. isot. | Arrhenius. Déterm. du point de congélation. | Kohlrausch. Conductibilité électrique. | Reicher. Conductibilité électrique. |
|---|---|---|---|---|---|
| KCl | 0.14 | 181 | — | 185 | 186 |
| $NH_4Cl$ | 0.148 | 182 | — | 184 | 189 |
| $CaN_2O_6$ | 0.18 | 248 | 247 | — | 246 |
| $FeCy_6K_4$ | 0.356 | 309 | — | — | 307 |
| $MgSO_4$ | 0.38 | 125 | 120 | 135 | 135 |
| LiCl | 0.13 | 192 | 194 | 179 | 184 |
| $SrCl_2$ | 0.18 | 269 | 252 | — | 251 |
| $MgCl_2$ | 0.19 | 279 | 268 | — | 248 |
| $CaCl_2$ | 0.184 | 278 | 267 | — | 242 |

| Noms des composés. | Concentration en équivalents. | Arrhenius. Déterm. du point du congélation. | Kohlrausch. Déterm. de la conductibilité électr. | Reicher. (Déterm. de la conductibilité électr. |
|---|---|---|---|---|
| $CaN_2O_6$ | 0.128 | 250 | — | 250 |
| " | 0.215 | 245 | — | 240 |
| " | 0.358 | 242 | — | 231 |
| $MgSO_4$ | 0.128 | 137 | 144 | 144 |
| " | 0.316 | 122 | 138 | 136 |
| " | 0.798 | 107 | 128 | 129 |
| LiCl | 0.099 | 194 | 180 | 185 |
| " | 0.165 | 194 | 178 | 182 |
| $SrCl_2$ | 0.086 | 284 | — | 262 |
| " | 0.214 | 259 | — | 248 |
| $MgCl_2$ | 0.106 | 271 | — | 257 |
| " | 0.266 | 266 | — | 242 |
| $CaCl_2$ | 0.095 | 274 | — | 251 |
| " | 0.238 | 262 | — | 234 |
| $CuCl_2$ | 0.075 | 271 | — | 257 |
| " | 0.188 | 256 | — | 241 |

On voit donc: 1°. que les différences entre les résultats de M. Kohlrausch et M. Reicher atteignent tout au plus un maximum de 3 pct. (comme chez LiCl). 2°. que les résultats tirés des déterminations de la dépression du point

de congélation s'accordent de même avec ceux qu'on déduit des expériences sur la pression osmotique et la dépression indiquée; en effet il n'y a qu'une différence de 4 pct chez $Mg.SO_4$.

Si l'on compare entre eux le chlorure potassique, le chlorure ammonique, l'azotate calcique et le ferrocyanure potassique il y a parallélisme entre les résultats des expériences osmotiques et électriques; le sulfate magnésique et les autres chlorures examinés se comportent dans les deux genres d'expériences d'une manière un peu divergente dans un sens ou dans l'autre.

M. Reicher en répétant ses expériences avec le sulfate magnésique et le chlorure calcique dans les circonstances les plus favorables, surtout quant à la pureté de l'eau employée comme dissolvant, arrivait toujours à la même conclusion. C'est ce qui le porte à énoncer l'hypothèse que les solutions même très diluées de sulfate magnésique contiennent encore toujours des molécules doubles; quant au chlorure calcique on parviendrait à une explication de l'anomalie en admettant une dissociation du sel non seulement en Ca et 2 Cl mais même en CaCl et Cl.

A. C. O.

---

## Sur la loi de M. Raoult concernant l'abaissement du point de congélation.

PAR M. J. F. EIJKMAN [1]).

---

M. Eijkman a décrit [2]) un appareil simple pour la détermination de l'abaissement du point de congélation. En se

1) Zeitschr. f. phys. Chemie, III, p. 113, 114.
2) Zeischr. f. phys. Chemie, II, p. 12.

servant de cet appareil il trouva pour le phénol la constante 76, différant sensiblement du chiffre qu'on déduit de la loi de M. Raoult (58.3). Cette discordance le porta à essayer d'autres dissolvants et en premier lieu la naphtaline, substance dont la chaleur de fusion est assez exactement déterminée (± 35.5 c.).

M. Raoult en déterminant la constante concernant l'abaissement du point de congélation de la naphtaline, trouva 82, tandisqu'on trouve au moyen de la formule de M. van 't Hoff 69.4.

M. Eijkman, afin d'élucider cette discordance, fit plusieurs déterminations de la constante de la naphtaline en y dissolvant plusieurs matières organiques. Voici les résultats obtenus :

| Noms des composés. | Poids moléculaire. | Poids de matière employée. | Poids de matière + naphtaline. | Dépression du point de congélat. | Dépression du point de congélation. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Trouvée. | Calculée. |
| 1. Anéthol . . . . . | 148 | 0.4408 | 6.4356 | 3°.33 | 72 | 69.4 |
| 2. Acétophénone . . . . | 120 | 0.4846 | 6.407 | 4°.59 | 71.5 | " |
| 3. Thymol . . . . . | 150 | 0.532 | 7.201 | 3°.46 | 70 | " |
| 4. Menthol. . . . . | 156 | 0.350 | 7.260 | 2°.20 | 71.3 | " |
| 5. Camphre du Japon. | 152 | 0.275 | 6.664 | 1°.88 | 70.5 | " |
| 6. Stilbène . . . . . | 180 | 0.344 | 7.648 | 1°.73 | 69 | " |
| 7. " . . . . . | " | 0.198 | 7.846 | 0°.99 | 70.5 | " |
| 8. Benzine hexachlorée. | 285 | 0.470 | 8.316 | 0°.50 | 75.5 | " |
| 9. Benzine dibromée. . | 236 | 0.452 | 8.768 | 1°.69 | 76.6 | " |
| 10. Phénétol. . . . . | 122 | 0.6285 | 7.1795 | 5°.14 | 71.5 | " |
| 11. Aniline . . . . . | 93 | 0.166 | 6.951 | 1°.74 | 68.3 | " |
| 12. Diphénylamine . . . | 169 | 0.300 | 6.740 | 1°.87 | 71.0 | " |

On voit donc que le chiffre trouvé offre un accord satisfaisant avec le chiffre calculé. Ceci ressort encore plus clairement des résultats obtenus parce qu'il faudrait proprement, suivant la loi de la pression osmotique, référer l'abaissement du point de congélation à 100 volumes du dissolvant et qu'ainsi on devrait multiplier les dépressions moléculaires trouvées par une grandeur égalant le quotient de la densité de la matière employée fondue dans celle de la

naphtaline fondue. Pour des corps plus lourds que la naphtaline ce calcul amènerait à des résultats plus concordants. L'auteur a dû renoncer à la correction, faute de données précises sur ces densités.

A. C. O.

---

## Sur la déduction de la chaleur latente de fusion de la dépression du point de congélation.

PAR M. J. F. EIJKMAN [1]).

---

M. FABINYI [2]) a publié les résultats de recherches concernant l'abaissement du point de congélation de la naphtaline et arriva à des conclusions qui ont une toute autre portée que celles de M. EIJKMAN; c'est ce qui induisit l'auteur à poursuivre les expériences qu'il avait faites dans cette direction.

M. VAN 'T HOFF a donné une formule, qui permet de déduire la dépression moléculaire de la chaleur latente de fusion (w) et du point de fusion absolu (T).

Cette formule

$$D.\ M. = 0.01976 \frac{T^2}{w}\ ^{3)}$$

a été contrôlée par les constantes trouvées par M. RAOULT pour l'eau, l'acide acétique, l'acide formique, la benzine, la nitrobenzine et l'éthylène bibromé et dans tous ces cas a trouvé une affirmation éclatante.

M. RAOULT trouva dans ses recherches que les valeurs de

---

1) Zeitschr. f. phys. Chem. III. p. 203. u. f.

2) „ „ „ „ III. o. 38.

3) Par abbréviation $D.\ M. = 0.02 \frac{T^2}{w}$.

ses constantes étaient proportionelles aux poids moléculaires et établit la formule

$$D.\ M. = 0.62 \times \text{Poids Mol.}$$

Des recherches entreprises plus tard avec la naphtaline et le thymol semblaient affirmer la justesse de cette formule.

Or il est clair que, si les deux formules, celle de M. VAN 'T HOFF et celle de M. RAOULT, étaient l'expression exacte de la vérité, on pourrait exprimer la chaleur latente de fusion en fonction du point moléculaire et du point de fusion absolu. On aurait donc suivant le calcul:

$$w = 0.032 \frac{T^2}{P.M.}$$

En comparant cependant les valeurs trouvées pour la chaleur latente de fusion, on se convainc aisément qu'un rapport si simple, exprimé dans la formule, n'existe pas. Afin de pouvoir décider sur la valabilité générale des deux formules, M. EIJKMAN a entrepris quelques séries d'expériences avec plusieurs substances organiques et en détermina la dépression moléculaire en divers états de concentration de la solution. Voici les résultats obtenus.

Acide laurique P. d. f. 43°.4

| Substance dissoute dans l'acide laurique. | Quantité de la substance dissoute. | Dépression du p. d. f. | Dépression moléculaire. |
|---|---|---|---|
| Anéthol. | 3.79 pct. | 1°.15 | 44.8 |
| " | 8.52 " | 2°.61 | 45.3 |
| " | 13.54 " | 4°.14 | 45 |
| " | 18.24 " | 5°.50 | 44.7 |
| " | 22.1 " | 6°.64 | 44.5 |
| Napthaline. | 2.833 " | 0°.99 | 44.7 |
| " | 5.51 " | 1°.95 | 45,3 |
| " | 8.043 " | 2°.92 | 46.3 |
| " | 12.72 " | 4°.72 | 47.5 |
| " | 16.94 " | 6°.27 | 48.4 |
| Benzophénone. | 3.88 " | 0°.91 | 42.7 |
| " | 6.915 " | 1°.58 | 41.6 |
| " | 11.09 " | 2°.46 | 40.4 |
| " | 17.27 " | 3°.71 | 39.1 |
| " | 22.6 " | 4°.59 | 39 |

## Acide palmitique P. d. f. 59°.92.

| Substance dissoute dans l'acide palmit. | Quantité de la substance dissoute. | Dépression du p. d. f. | Dépression moléculaire. |
|---|---|---|---|
| Anéthol. | 2.55 pct. | 0°.77 | 44.7 |
| " | 6.17 " | 1°.82 | 43.7 |
| " | 12.48 " | 3°.78 | 44.9 |

## p· Toluidine (P. d. f. 39°.1.

| Substance dissoute dans la toluidine. | Quantité de la substance dissoute. | Dépression du p. d. f. | Dépression moléculaire. |
|---|---|---|---|
| Camphre du Japon. | 1.39 pct. | 0°.48 | 52.5 |
| " " | 2.74 " | 0°.97 | 53.8 |
| " " | 5.33 " | 1°.93 | 55.0 |
| " " | 7.99 " | 2°.93 | 55.7 |
| " " | 11.25 " | 4°.37 | 59 |
| " " | 14.46 " | 5°.84 | 61.2 |
| Benzophénone. | 1.451 " | 0°.42 | 52.7 |
| " | 2.86 " | 0°.85 | 54.0 |
| " | 5.56 " | 1°.695 | 55.5 |
| " | 9.35 " | 2°.98 | 58.0 |
| " | 16.1 " | 5°.57 | 63.0 |
| Naphtaline. | 2.833 " | 1°.07 | 52.9 |
| " | 5.551 " | 2°.30 | 53.5 |
| " | 8.1 " | 3°.4 | 52.7 |
| Diphénylamine. | 1.51 " | 0°.48 | 53.7 |
| " | 2.98 " | 0°.97 | 54.9 |
| " | 5.79 " | 1°.95 | 56,9 |
| " | 8.44 " | 2°.86 | 57.3 |

## Diphénylamine P. d. f. 50°.2.

| Subst. dissoute dans la diphénylamine. | Quantité de la substance dissoute. | Dépression du p. d. f. | Dépression moléculaire. |
|---|---|---|---|
| Naphtaline. | 2.252 pct. | 1°.53 | 86.9 |
| " | 4.405 " | 2°.945 | 85.6 |
| " | 7.52 " | 4°.945 | 84.2 |
| Anéthol. | 3.46 " | 2°.02 | 86.4 |
| " | 5.29 " | 3°.08 | 86.2 |
| " | 9.44 " | 5°.46 | 85.5 |

## Naphtylamine P. d. f. 47°.12.

| Subst. dissoute dans la naphtylamine. | Quantité de la substance dissoute. | Dépression du p. d. f. | Dépression moléculaire. |
|---|---|---|---|
| Naphtaline. | 0.856 pct. | 0°.52 | 77.8 |
| " | 1.696 " | 1°.045 | 78.9 |
| " | 3.337 " | 2°.08 | 79.7 |
| " | 5.697 " | 3°.64 | 81.3 |
| " | 8.670 " | 5°.69 | 83.2 |
| Camphre du Japon. | 0.795 " | 0°.415 | 79.4 |
| " " | 1.577 " | 0°.845 | 81.5 |
| " " | 3.105 " | 1°.73 | 84.7 |
| " " | 6.02 " | 3°.49 | 88.1 |
| " " | 9.4 " | 5°.72 | 92.5 |
| Anéthol. | 1.876 " | 1°.02 | 80.5 |
| " | 4.02 " | 2°,24 | 82.4 |
| " | 7.457 " | 4°.26 | 84.4 |

## Naphtaline P. d. f. 79°.61.

| Substance dissoute dans la naphtaline. | Quantité de la substauce dissoute. | Dépression du p. d. f. | Dépression moléculaire. |
|---|---|---|---|
| Anéthol. | 6.85 pct. | 3°.33 | 72 |
| " | 11.4 " | 5°.68 | 73.8 |
| Stilbène. | 4.5 " | 1°.73 | 69 |
| " | 6 91 " | 2°.72 | 70.7 |
| Menthol. | 4,56 " | 2°.20 | 71.1 |
| " | 9.19 " | 4°.38 | 74.3 |

## Phénol P. d. f. 38°.5.

| Substance dissoute dans le phénol. | Quantité de la substance dissoute. | Dépression du p. d. f. | Dépression moléculaire. |
|---|---|---|---|
| Naphtaline. | 1.129 pct. | 0°.64 | 72.7 |
| " | 2.23 " | 1°.285 | 73.8 |
| " | 4.37 " | 2°.525 | 74 |
| " | 8.37 " | 4°.825 | 73.8 |
| Camphre du Japon. | 1.225 " | 0°.608 | 75.4 |
| " " | 2.241 " | 1°.253 | 78.7 |
| " " | 4.73 " | 2°,578 | 82.8 |
| " " | 8.0 " | 4°.713 | 89.5 |

De ces résultats on calcule pour la dépression moléculaire du point de congélation dans les solutions diluées à l'infini, les valeurs inscrites dans le tableau suivant, à côté des valeurs que l'on calcule au moyen des formules de MM. VAN 'T HOFF en RAOULT.

| | D. M. trouvée | D. M. calculée d'aprés la formule de M. VAN 'T HOFF. | de M. RAOULT. |
|---|---|---|---|
| Phénol . . . . | 74 | 77 | 58.3 |
| Naphtaline . . . | 69 | 69.4 | 79.4 |
| p. Toluidine . . | 51 | 49 | 66.3 |
| Diphénylamine. . | 88 | 98.6 | 104.8 |
| Naphtylamine . . | 78 | 102.5 | 88.7 |
| Acide laurique . | 44 | 45.2 | 124 |
| Acide palmitique. | 44 | ± 44.3 [1]) | 158.7 |

Il découle des résultats communiqués que la formule de M. RAOULT n'est pas du tout applicable aux acides gras mentionnés et que, au contraire, à l'exception de la diphénylamine et de la naphtylamine, les substances contenues dans le tableau ont des dépressions moléculaires s'accordant très-bien avec celles qu'on déduit au moyen de la formule de M. VAN 'T HOFF. L'auteur attribue les divergences observées chez les deux amines citées à un manque d'exactitude dans la détermination de la chaleur de fusion. En effet BATTELLI a employé des substances qui n'avaient pas le point de fusion des composés purs. M. EIJKMAN a l'intention de faire des recherches à ce sujet. Si les anomalies indiquées peuvent être éliminées et si par conséquent on pourra attribuer une valabilité à la formule de M.

---

1) La chaleur de fusion de l'acide palmitique n'a pas été déterminée. Les acides gras ont des chaleurs de fusion latentes presque égales, mais qui croissent un peu à mesure que le poids moléculaire est plus grand. Pour l'acide acétique PETTERSON trouva 43.2; M. M. STOHMANN et WILSING trouvèrent le chiffre 43·7 pour l'acide laurique et 47.5 pour l'acide myristique. L'auteur adopta le chiffre 50 pour la chaleur latente de fusion de l'acide palmitique.

van 't Hoff, on aurait un moyen trèscommode pour calculer la chaleur de fusion d'une substance. Voici enfin un tableau dressé par M. Eijkman pour faire ressortir la valeur de cette méthode:

Chaleur latente de fusion déduite:

| | de l'expérience. | de la dépression moléc. |
|---|---|---|
| Eau | 79 | 80 |
| Acide formique | 55.6 | 56.5 |
| „ acétique | 43.2 | 43 |
| „ laurique | 43.7 | 44.9 |
| „ myristique | 47.5 | — |
| „ palmitique | — | 50.4 |
| Benzine | 29.1 | 29.4 |
| Naphtaline | 35.5 | 35.7 |
| Phénol | 25 | 26.1 |
| p. Toluidine | 39 | 38.6 |
| Diphénylamine | 21.3 | 24.4 |
| Naphtylamine | 19.7 | 26.4 |
| Nitrobenzine | 22.3 | 21.6 |
| Ethylène bibromé | 12.9 | 13.2 |

A. C. O.

---

## Sur la détermination de la densité des sels solubles dans l'eau.

PAR M. J. W. RETGERS [1]).

---

On sait que les nombres communiqués dans les manuels de chimie comme exprimant la densité d'un sel, offrent souvent des différences très sensibles; on a sujet de s'en étonner, puisque ce sont souvent des sels dont la préparation à l'état pur n'offre aucune difficulté.

1) Z. f. Phys. Chem. III. p. 289 u. f.

C'est ainsi qu'on trouve par exemple comme valeurs extrêmes pour la densité:

| | | |
|---|---|---|
| Pour | le sulfate potassique | 2.658—2.625. |
| „ | l'azotate „ | 2.143—2.07. |
| „ | „ ammonique | 1.791—1.675. |
| „ | le chlorure sodique | 2.240—2.137. |
| „ | l'azotate „ | 2.261—1.90 etc. |

Selon M. Retgers les divergences signalées s'expliquent:

1° par la structure dishomogène des cristaux. En effet ceux-ci contiennent presque toujours de l'eau-mère enclavée dans la masse solide, ou des bulles d'air, pas toujours reconnaissables à l'oeil nu, mais se trahissant par l'inspection à l'aide du microscope.

2° par les défauts de la méthode presque généralement suivie (usage du pycnomètre) dans la détermination de la densité. C'est surtout quand on n'a pas beaucoup de matière à sa disposition, que cette méthode mène à des résultats fautifs.

C'est pourquoi M. Retgers dans ses recherches minéralogiques s'est servi d'une toute autre méthode, consistant à déterminer exactement la densité d'un liquide, tenant en suspension un petit cristal ou un morceau de cristal pur et homogène de la matière à examiner.

Quant au choix de ce liquide, après quelques essais préliminaires l'auteur s'est arrêté à l'emploi de l'iodure de méthylène (densité = 3.3) mélangé de benzine. Il préfère ce mélange au liquide de Thoulet (solution de l'iodure mercuripotassique dans l'eau) sous beaucoup de rapports. Il est vrai que la liqueur de Thoulet est plus stable et ne s'altère pas sensiblement par l'évaporation à l'air libre. Le mélange nommé se dilate en outre beaucoup plus que la solution aqueuse du sel mercurique. Mais un avantage très appréciable du mélange de l'iodure de méthylène et de benzine, c'est que la liqueur n'est pas aussi visqueuse que celle de Thoulet. Les deux propriétés qui sont au désavan-

tage du mélange des deux substances organiques, n'ont en outre aucune influence fâcheuse, quand on se sert pour la détermination de la densité de la méthode suivie par M. Westphal dans la construction de sa balance hydrostatique.

Sans entrer dans plus de détails précis concernant la manière dont agit l'auteur, quand il veut déterminer le poids spécifique d'un sel ou d'une substance minérale, je me bornerai à dire, que sa méthode consiste en la composition d'un mélange ayant une densité très peu supérieure à celle de la matière solide, de sorte qu'une petite particule de celle-ci ne tombe au fond qu'avec une extrême lenteur. En remuant le liquide, celui-ci devient peu à peu plus lourd que le sel par l'évaporation de la benzine; après quelque temps la substance solide commencera à s'élever et à rester en suspension. C'est le moment de déterminer aussi vite que possible la densité du liquide au moyen du picnomètre, par l'emploi de la balance hydrostatique ou en pesant un volume déterminé du liquide p. e. le contenu d'une pipette jaugée.

La détermination de la densité de quelques sels inorganiques suivant la méthode décrite a donné à l'auteur des résultats, dont nous résumerons les plus importants dans ce petit tableau:

| Sels examinés. | t. | d. | Sels examinés. | t. | d. |
|---|---|---|---|---|---|
| $K_2SO_4$ | 20° | 2.666 | NaCl | 17° | 2.167 |
| $(NH_4)_2SO_4$ | 20° | 1.774 | KCl | 16° | 1.989 |
| $MgSO_4 + 7aq$ | 16° | 1.678 | $KNO_3$ | 16° | 2.109 |
| $FeSO_4 + 7aq$ | 15° | 1.899 | $NaNO_3$ | 15° | 2.265 |
| $CuSO_4 + 5aq$ | 16° | 2.286 | $K_2SO_4$, $Al_2(SO_4)_3 + 24aq$ | 17° | 1.751 |
| | | | $Tl_2SO_4$, $Al_2(SO_4)_3 + 24aq$ | 15° | 2.318 |

A. C. O.

## Sur le point de transition dans la double décomposition.

PAR M.M. J. H. VAN 'T HOFF ET L. TH. REICHER [1]).

---

M.M. VAN 'T HOFF et REICHER ont poursuivi les recherches, que l'un d'eux avait faites sur le point de transition dans la double décomposition de deux sels. Jusqu'ici on ne connaissait qu'un seul cas, où la température, à laquelle deux sels se décomposent mutuellement, est exactement déterminée. C'est le cas avec le sulfate magnésique et le chlorure sodique, qui à une température de 31°, entrent en double décomposition et peuvent produire l'astrakanite [2]).

Les auteurs trouvèrent un autre cas analogue au précédent pour le sel de GLAUBER et le chlorure potassique. Par des expériences provisoires ils pouvaient s'assurer, que dans un mélange des deux sels nommés et dissous dans l'eau il se forme toujours du sulfate potassique et du chlorure sodique, quand la température était située au-dessus de 10°. Au contraire il ne se sépara que du sel de GLAUBER et du chlorure potassique au-dessous de zéro. La détermination exacte du point de transition peut être exécutée au moyen du dilatomètre; la double décomposition du sel de GLAUBER et du chlorure potassique suivant la formule:

$$SO_4Na_2 . 10H_2O + 2KCl = SO_4K_2 + 2NaCl + 10H_2O$$

se trahit par une contraction très sensible. Mais il est préférable de faire entrer en fusion le mélange des sels secs et de le refroidir lentement dans un bain d'air, jusqu'à ce que le thermomètre dont on a introduit la boule dans le tube d'essai, indique une température un peu inférieure à $3^1/_2$°. En remuant le mélange on voit monter la température à

---

1) Z. f. phys. Chem. III, S. 482 u. f.

2) Ce Recueil. T. V. p. 255 et suiv.

Pour identifier davantage le produit obtenu, celui-ci fut transformé en dibromhydrocinnamate méthylique (point de fusion 117°), et en dibromhydrocinnamate éthylique. Le point de fusion de ce dernier composé était situé à 74—75°, tandis que M. M. Anschütz et Kinnicut [1]) le trouvèrent situé à 69° C.; mais les auteurs se convainquirent qu'un produit obtenu par la transformation d'acide cinnamique d'autre origine avait de même un point de fusion situé à 74—75°.

L'acide dibromhydrocinnamique, préparé par addition de brome à l'acide phénylpropiolique, dissous dans le sulfure de carbone, fondait à 187°, tandis que M. Glaser trouva le point de fusion situé à 195°, confirmé par les auteurs sur un produit dérivé de l'acide cinnamique. Probablement le produit dérivé de l'acide propiolique était souillé par un peu d'acide cinnamique libre.

En supposant que lors de la réduction de l'acide phénylpropiolique il n'y avait pas de transformation intramoléculaire, les auteurs arrivent à la conclusion, que d'accord avec l'opinion de M. Wislicenus, l'acide cinnamique a la configuration plansymmétrique.

$$\begin{array}{l} H-C-C_6H_5 \\ \quad\;\; \| \\ H-C-CO_2H \end{array}$$

## II. Transformation de l'acide tétrolique en acide crotonique solide.

La réduction de l'acide tétrolique fut effectuée sur 5 grammes de matière en le dissolvant dans l'alcool méthylique et en chauffant avec du sodium par petites portions à la température de l'ébullition. Après qu'on eût chassé l'alcool méthylique par la distillation, le résidu fut dissous dans l'eau, sursaturé par l'acide sulfurique et soumis à la distillation dans la vapeur d'eau. L'examen du distillé prouva, qu'il s'était formé de l'acide butyrique bouillant à 161—163°

1) Chem. Ber. XI, 1220.

et reconnaissable à la nature caractéristique de son sel calcique. Environ la moitié de l'acide tétrolique n'avait subi aucune transformation.

La réduction au moyen de l'amalgame de sodium, qui n'attaque pas l'acide crotonique, avait un tout autre résultat. On obtint de l'acide crotonique, fondant à 72°, donnant une belle cristallisation caractéristique de crotonate zincique.

En partant de l'hypothèse déjà mentionnée, les auteurs attribuent à l'acide crotonique solide la configuration

$$\begin{array}{l} H - C - CH_3 \\ \quad\;\; \| \\ H - C - CO_2H \end{array}$$

### III. Réduction de l'acide acétylènedicarbonique.

La réduction de cette substance par l'acide acétique glacial et le zinc en poudre à une température relativement basse (50—60°), afin d'éviter la décomposition de la matière première, donna pour résultat qu'il ne se forme que de l'acide succinique. La liqueur séparée du zinc en poudre fut traitée par l'acétate de plomb; ce sel précipite immédiatement l'acide acétylènedicarbonique sous forme de sel cristallin grenu. Après la séparation complète de cette substance, il ne se forma plus de précipité même après un laps de temps assez considérable, ce qui d'après les expériences des auteurs, aurait eu lieu, s'il s'était formé de l'acide maléique. La liqueur filtrée du sel plombique insoluble fut évaporée, sursaturée avec l'acide sulfurique et agitée avec de l'éther. Celui-ci laissa après l'évaporation de l'acide succinique. On ne put trouver de l'acide fumarique dans l'excès de la poudre de zinc.

Les auteurs ne réussirent pas à exécuter la réduction au moyen de l'alcool méthylique et de sodium, à cause de l'insolubilité de l'acétylènedicarbonate sodique dans l'alcool méthylique.

### IV. Transformation du phénylacétylène en styrolène.

Des expériences citées les auteurs croient pouvoir déduire, que la réduction par les réactifs employés a pour effet de fixer 2 atomes d'hydrogène aux corps contenant le groupe phényle, mais 4 atomes de cet élément aux corps de la série aliphatique.

Pour contrôler cette conclusion les auteurs effectuèrent la réduction du phénylacétylène au moyen du zinc et de l'acide acétique sur 1 gr. de matière. En étendant la liqueur d'eau, ils obtinrent une substance ayant toutes les propriétés du styrolène et se transformant en métastyrolène par le contact avec l'acide sulfurique concentré.

A. C. O.

---

## Sur la présence de l'andromédotoxine dans les plantes appartenant à la famille des Ericacées.

PAR M. P. C. PLUGGE [1]).

---

M. Plugge a poursuivi ses recherches sur la présence de l'andromédotoxine dans plusieurs plantes, appartenant à la famille des Ericacées et employées à cause de leurs propriétés médicinales.

En suivant la même méthode que dans ses recherches antérieures [2]), il a tâché de concentrer dans un extrait chloroformique la matière toxique et s'est laissé guider, pour constater la présence ou l'absence de celle-ci, tant par des

---

1) Archiv. der Pharmacie, Bd. 227. p. 164 (Fevrier 1889).

2) Ce Recueil Tome I p. 224 et 285. Tome II, p. 327. Tome IV, p. 442.

réactions chimiques que par les effets des expériences physiologiques sur des animaux.

Voici les résultats de ces recherches:

1). Arctostaphylus officinalis. Wimm. (Arbutus uva ursi L.) Extrait des feuilles. Absence de l'andromédotoxine.

2). Chimaphila umbellata. Nutt. (Pirola umbellata L.). Examen de la plante séchée, d'un extrait fluide et d'une teinture. Suivant M. Beshore (American Journal of Pharm III. 1887) la plante contient une substance de la formule $C_{10}H_{19}O$, analogue à l'urson. M.M. Zwenger et Himmelman y trouvèrent de l'arbutine. M. Plugge ne put constater la présence de l'andromédotoxine.

3). Kalmia latifolia L. Aux États-Unis de l'Amérique du Nord on prépare avec cette plante un extrait fluide, ayant des propriétés narcotiques. D'après le Dr. Barton les Peaux-Rouges se servent quelquefois d'un extrait des feuilles pour le suicide. Il semble que les perdrix et les faisans soient jusqu'à certain degré insensibles à l'action du poison; en effet on a constaté des intoxications assez graves chez des personnes, qui avaient mangé de la chair de faisans dont l'estomac contenait des débris de feuilles de Kalmia. M. Plugge trouva l'andromédotoxine dans l'extrait fluide et dans les feuilles; en regard des résultats de M. de Zaaijer sur les propriétés toxiques et la dose létale de la substance nommée M. Plugge déduit de ses expériences physiologiques sur des animaux, que l'extrait contient à peu près 0.5 grammes ou 0.05 p. C. de matière toxique.

4) Oxydendron arboreum (Andromeda Arborea L.). Absence d'andromédotoxine.

5). Rhododendron maximum L. (Great laurel). L'auteur a déjà mentionné cette plante comme contenant de l'andromédotoxine, mais comme il a, par erreur, donné cette dénomination à une plante, qui était en effet une autre espèce du même genre, le Rhododendron Ponticum, il a cette fois étendu ses recherches sur le Rh. maximum véritable, plante de l'Amérique du Nord, connue pour ses

propriétés toxiques. L'auteur constata la présence de l'andromédotoxine dans la teinture tant par les réactions chimiques que par des expérienees toxicologiques.

6). Erica vulgaris L. Bien que les expériences physiologiques montrassent la présence d'une matière toxique, et que les phénomènes de l'intoxication fussent assez semblables à ceux, qui sont produits par l'injection d'une solution d'andromédotoxine dans les veines, l'auteur ne réussit pas à constater cette matière dans l'infusion de la plante.

7. Ledum palustre L. Le résultat de la recherche de l'andromédotoxine dans cette plante, possédant des propriétés étourdissantes, fut négatif.

A la fin de sa note M. Plugge fait encore mention des résultats obtenus par d'autres chimistes et rappelle que M. de Zaaijer trouva la substanee en question dans le Rhododendrum Chrysanthum L. et qu'au contraire M.M. T. B. Power et N. C. Werbke ne purent trouver d'andromédotoxine dans 1500 grammes de feuilles de Gaultheria procumbens (Wintergreen leaves).

A. C. O.

---

## Sur le dosage de la raffinose.

PAR M. J. W. GUNNING [1]).

---

M. Scheibler a recommandé en 1886 [2]) une méthode ervant à concentrer la raffinose contenue dans les sucres u commerce, consistant dans l'emploi de l'alcool méthylique. En agitant un échantillon de sucre brut avec une

1) Versl. en meded. der Kon. Akad. van Wetenschappen. Afdeeling Natuurkunde. 3e Reeks, 5e deel, p. 177 en verv. — Fresenius, Zeitschrift f. anal. Chemie 1889 S. 45.

2) Neue Zeitschrift für Rübenz. Ind. XVII, p. 233.

quantité déterminée d'une solution saturée de saccharose dans le liquide nommé, celui-ci ne s'empare suivant le chimiste allemand que du continu total en raffinose. Il est clair que, si cette assertion serait conforme à la vérité, la méthode indiquée pourrait offrir le moyen de doser assez exactement le contenu en raffinose, puisque le changement du pouvoir rotatoire du liquide servant à l'extraction de la raffinose donnerait la mesure de sa quantité.

Plus tard M. Scheibler a quitté cette méthode, puisque l'expérience lui montra qu'elle donne souvent par une raison quelconque un contenu en raffinose beaucoup trop élevé.

M. Lotman d'Amsterdam crut avoir trouvé un moyen propre à éliminer les défauts de la méthode de M. Scheibler. Il constata que l'alcool méthylique, chargé de raffinose, abandonne cette substance pour former une combinaison plombique insoluble, quand on le traite avec une solution très concentrée d'acétate plombique basique. Sur ce point cependant M. Scheibler remarque que cette manière d'agir est très-imparfaite et mène à des erreurs considérables.

C'est à M. W. Alberda van Ekenstein, attaché au laboratoire de l'Etat pour l'examen des sucres à Amsterdam, que l'on doit une recherche approfondie sur les causes des erreurs dans les méthodes de M.M. Scheibler et Lotman, et en même temps une indication précieuse quant à l'emploi rationnel de l'alcool méthylique dans l'analyse des sucres de commerce.

Voici les principaux faits, mis au jour par M. Alberda.

1°. L'alcool méthylique ne s'empare pas seulement de la raffinose, mais aussi, suivant le degré d'humidité, des substances sirupeuses contenues dans les sucres, soit en partie soit en total. M. Casamayor [1]) avait déjà fixé l'attention sur ce fait et a même proposé d'en faire l'application à la détermination de la saccharose dans les sucres bruts. Des échan-

1) Journ. of the Amer. Soc. Vol. I.

tillons de sucre bien cristallisé et riches en saccharose peuvent être débarrassés des matières sirupeuses par un seul lavage avec l'alcool méthylique, de sorte qu'il en résulte un résidu contenant 99% de saccharose, tandis qu'en même temps le contenu en matières inorganiques s'abaisse de 1.0 jusqu'à 0.1 pct. Des produits du commerce plus pauvres en saccharose sont plus difficiles à purifier; en effet on y reussit seulement quand on les réduit à la forme d'une poudre fine et en réitérant 3 ou 4 fois l'extraction par l'alcool méthylique.

2°. Les combinaisons chimiques de la saccharose avec les citrates, tartrates, malates, succinates, glutamates, asparagates, acétates et formiates alcalins, sont de même enlevées par l'alcohol méthylique. Il en est de même du sucre inverti, du sirop de froment et de produits pareils (les produits dextriniformes exceptés) et par suite aussi des mélasses exotiques. Le sucre de canne se comporte donc sur ce point comme le sucre de betterave.

3°. L'alcool méthylique anhydre ou à peu près, agité avec du sucre brut et contenant, outre la raffinose et la saccharose à l'état libre, des combinaisons de ces dernières substances avec les sels alcalins d'acides organiques, forme avec l'acétate basique de plomb en excès un précipité très complexe, contenant le total de la raffinose, mais en outre les sels plombiques d'acides organiques et une quantité considérable de saccharose, surpassant par fois jusqu'à dix fois celle de la raffinose.

4°. La quantité d'eau ajoutée au liquide méthylique avant la précipitation par l'acétate basique de plomb a une influence considérable sur la composition du précipité plombique. Dans l'alcool méthylique à 95 pct. les quantités de saccharose et de raffinose dans le précipité sont entre elles comme 5 : 1; dans l'alcool méthylique à 90 pct comme 3 : 1. En diluant toujours le liquide extracteur par l'eau, la teneur du précipité en raffinose baisse toujours; dans l'alcool de 80 pct. la précipitation de cette

matière est incomplète et dans l'alcool méthylique de 70 pct. l'acétate basique de plomb ne précipite plus ni la saccharose, ni la raffinose.

En se basant sur la connaissance des faits cités, l'auteur a indiqué la voie à suivre pour parvenir à une méthode rationelle de dosage de la raffinose.

En traitant les sucres bruts séchés avec l'alcool méthylique ou l'esprit de bois anhydre, on obtient un liquide, dont le pouvoir rotatoire est d'origine très complexe. Quand on dilue ce liquide avec de l'eau jusqu'à ce que le dissolvant en contienne 30 à 40 pct, et qu'on ajoute de l'acétate basique de plomb, on obtient après filtration une liqueur, qui doit son pouvoir rotatoire presqu'exclusivement à la saccharose et à la raffinose et la quantité de cette dernière peut être déterminée par la méthode d'inversion. Puisque, en suivant cette manière d'agir, on peut soumettre de grandes quantités de sucre brut à l'expérience, il est possible de trouver et de doser assez exactement le contenu en raffinose. Des expériences spéciales ont prouvé qu'on peut encore déterminer exactement 0.05 pct. de cette dernière substance dans les sucres bruts [1]).

Nous avons déjà remarqué au sujet des sucres bruts dont

---

1) Il est à remarquer que la raffinose est enlevée surtout avec beaucoup de facilité, quand le mélange brut contient un peu d'acétate potassique ou en général d'un sel quelconque enclin à la formation de substances sirupeuses. Sous ce rapport la raffinose surpasse encore la saccharose. Les sucres bruts de commerce contiennent à l'ordinaire assez de sels formant ces matières sirupeuses pour qu'il soit désirable d'ajouter de l'acétate potassique, afin d'assurer l'extraction complète de la raffinose.

Tel cependant n'est pas le cas avec les mélanges de saccharose et de raffinose pures. Ceux qui voudraient contrôler les résultats mentionnés par des expériences avec ces mélanges purs, feront donc bien d'ajouter un peu d'acétate potassique à l'alcool méthylique.

Les sucres alcalins doivent être neutralisés par l'acide acétique ou mieux encore par l'alun.

L'auteur déduit des faits, que nous venons de citer, que c'est bien le sirop en non pas la saccharose cristallisée, qui contient la raffinose.

la teneur en saccharose est relativement faible, qu'ils n'abandonnent pas facilement leur contenu en raffinose par le lavage avec l'alcool méthylique ou l'esprit de bois, même après l'addition de l'acide acétique ou de l'acétate potassique.

On réussit cependant à isoler complétement la raffinose en dissolvant le sucre brut dans un peu d'eau et en ajoutant un excès des dissolvants indiqués. Après quelque temps — en secouant la liqueur dans un vase fermé avec des cristaux de saccharose, une heure environ suffit — les $^4/_5$ de la saccharose se sont séparés, tandis que la raffinose se trouve en totalité dans le liquide qu'on traite comma nous l'avons indiqué déjà en parlant des sucres contenant peu de substances étrangères.

Cette méthode ne réussit pas dans l'analyse des mélasses, qu'on doit exécuter en dissolvant la matière dans l'alcool méthylique, en précipitant par l'acétate basique de plomb et en appliquant la méthode d'inversion sur le liquide filtré.

L'auteur assure que dans ce dernier cas l'erreur dans la détermination de la raffinose monte jusqu'à 0.2 pct., tandis qu'elle n'est que de 0.1 pct. dans l'analyse des sucres.

---

Les résultats des recherches sur la teneur en raffinose des sucres bruts ont convaincu l'auteur, qu'on peut se dispenser dans l'analyse saccharimétrique d'apporter une correction pour la présence de cette matière, à moins qu'on ait affaire à des sucres, présentant des cristaux aciculaires et trahissant par là leur contenu relativement élevé de raffinose.

Quant à la méthode elle-même, l'auteur se fait un devoir d'ajouter à la déscription donnée quelques remarques utiles, que nous tâcherons de rendre aussi succinctement que possible.

1°. Les substances organiques étrangères contenues dans les sucres bruts ne sont pas précipitées en totalité par l'acétate basique de plomb, mais la quantité qui en reste à l'état dissous dans la liqueur est trop petite pour infirmer le résultat de l'analyse saccharimétrique.

2°. Le pouvoir rotatoire de la saccharose et de la raffinose n'est pas le même pour les solutions dans l'eau et dans l'esprit de bois. En effet M. Alberda trouva:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $[\alpha]_D$ de la saccharose | dans l'esprit de bois | 68.0 | dans l'eau 66,6 |
| „ „ „ raffinose | „ „ „ „ | 105,5 | „ „ 104.4 |

L'esprit de bois contenait 30 à 35 pct. d'eau. Les différences entre les deux valeurs étaient les mêmes pour des solutions à 2 et à 16 pct. de matière.

3°. Il est clair que par l'extraction des sucres bruts avec l'alcool méthylique la raffinose se concentre dans le liquide, mais il en est de même pour les matières organiques étrangères. La quantité en sera environ le quadruple de celle qu'on rencontre dans les essais saccharimétriques ordinaires; au contraire il n'y a pas de différence dans l'examen des mélasses, mais la précipitation de ces matières par l'acétate basique de plomb est beaucoup plus complète dans les solutions méthyliques que dans les solutions aqueuses, et la solubilité dans un excès du réactif est beaucoup moindre en présence de l'alcool méthylique qu'en présence de l'eau. Ainsi, bien qu'on ne puisse assurer, que les substances étrangères soient éliminées en totalité, on ne pourra pas faire d'objection sérieuse contre l'essai polarimétrique de la solution méthylique filtrée executé avant l'inversion.

4°. Il en est tout autrement dans l'essai polarimétrique du liquide après l'inversion. En effet, le pouvoir rotatoire dépend de la méthode d'inversion, de la température et est influencé par la transformation chimique des substances organiques étrangères restées dans la liqueur après la précipitation par l'acétate basique de plomb. En général ces

matières, douées ou non d'un pouvoir rotatoire, donnent naissance à des substances à pouvoir rotatoire plus considérable; les observations prouvent qu'elles sont d'ordinaire dextrogyres [1]).

5°. La dextrane, la galactane et les substances analogues qu'on trouve parfois dans le sucre de betteraves, ne peuvent avoir une influence fâcheuse sur le résultat de l'essai polarimétrique, puisqu'elles sont exclues dans le traitement par l'alcool méthylique. Au contraire la saccharine surtout serait à craindre, puisqu'elle possède un pouvoir rotatoire surpassant pour la moitié celui de la saccharose. Mais remarquons que la saccharine ne se trouve probablement pas dans les sucres de betteraves, exempts de sucre inverti et qu'en tout cas cette substance serait transformée en des saccharinates, précipitables (quoique imparfaitement suivant M. ALBERDA) par l'acétate basique de plomb.

En résumant, M. GUNNING arrive à la conclusion, que la méthode recommandée par lui est toujours quelque peu défectueuse, puisqu'on n'est pas sûr d'être arrivé à séparer totalement toutes les matières étrangères du mélange des deux sucres, mais il a la conviction que suivant sa méthode on soumet à l'inversion des substances beaucoup plus pures qu'en se servant d'autres procédés usuels. C'est surtout la méthode prescrite dans l'instruction officielle de la Confédération Germanique, qui reste en défaut, puisqu'elle se base sur l'inversion d'une solution qui n'a pas même subi la purification par l'acétate basique de plomb.

---

1) Suivant l'expérience de M.M. GUNNING et ALBERDA les précipités plombiques, décomposés par l'hydrogène sulfuré, donnent une matière, qui, dissoute dans l'acide acétique dilué, montre un pouvoir rotatoire nul ou est faiblement lévogyre. Par l'inversion il devient dextrogyre.

Les formules pour le calcul de la teneur en saccharose et raffinose, données par M. Gunning, sont les suivantes.

$$102\,x + 158.4\,y = 16.26\,P$$
$$\text{et } -(44 - {}^1/_2\,t) + (75 + {}^1/_4\,t)\,y = 16.26\,p.$$

dans lesquelles

x signifie le nombre de grammes de saccharose contenu dans 100 c.c. du liquide;
y le nombre de grammes de raffinose contenu dans le même volume de liqueur;
P le résultat de l'essai polarimétrique avant l'inversion;
p le résultat de l'essai polarimétrique après l'inversion; et
t la température du liquide lors de la détermination de p.

Il est utile de remarquer que les formules ont rapport à l'emploi de l'appareil de Laurent, dans lequel on lit le chiffre 100 à l'échelle en employant une solution de 16.26 gr. de saccharose dans l'eau jusqu'à un volume de 100 cc.; en employant 16.26 grammes de raffinose, on lit de même le chiffre 157. (Dans l'alcool méthylique ces chiffres deviennent 102 et 158.4).

A une température de 20° C. 16.26 grammes de saccharose d'après la méthode d'inversion employée par M. Gunning produisent une rotation de — 34 et la même quantité de raffinose une rotation de + 80. Ces deux chiffres varient suivant les expériences de l'auteur régulièrement avec la température, jusqu'à ce qu'ils prennent les valeurs indiquées dans les formules, c'est à dire p = — 44 pour la saccharose et = + 75 pour la raffinose à 0° C.

Si l'on se sert des constantes trouvées pour calculer les formules ayant la forme de celles qui sont employées en Allemagne, on obtient, en supposant que P représente le résultat de l'essai polarimétrique dans une solution aqueuse (R ayant rapport à la raffinose anhydre),

$$S = \frac{0.51\,P - p}{0.85} \quad \text{et} \quad R = \frac{P - S}{1.57}$$

ou pour la raffinose contenant de l'eau de cristallisation,

$$S = \frac{0.5189\,P - p}{0.8459} \text{ et } R = \frac{P - S}{1.57.}$$

Ces formules sont à peu près concordantes avec celles de M. Creijdt:

$$S = \frac{0.5135\,P - p}{6.829} \qquad R = \frac{P - S}{1.57.}$$

---

## APPENDICE.

*Déscription détaillée de la méthode pour le dosage de la raffinose dans les sucres bruts et les mélasses de betteraves* [1]).

---

### Sucres bruts riches en saccharose.

On introduit dans un flacon à goulot étroit, ayant une capacité de 250 c.c, 100 grammes de sucre brut et on agite pendant quelque temps avec 150 c.c. d'esprit de bois du commerce, auxquels on a ajouté au besoin une solution d'alun potassique suffisant à neutraliser la réaction alcaline du sucre. On filtre 100 c.c. de la liqueur dans un matras de 100 c.c. à col assez large; on distille la liqueur mesurée jusqu'à ce que 40 c.c. d'esprit de bois soient passés; on ajoute au résidu 20 c.c. d'eau, puis de l'acétate basique de plomb, jusqu'à séparation complète des matières précipitables et un peu d'hydrate d'alumine précipité; on ajoute de l'eau jusqu'au point de repère, on agite le liquide, on

---

1) Cette méthode n'est pas valable pour les sucres de cannes, contenant une teneur quelque peu notable en sucre inverti.

filtre dans des appareils fermés autant que possible et on procède à l'essai polarimétrique.

En même temps on évapore 50 c.c. de cette même liqueur jusqu'à ce que l'alcool se soit volatilisé, on réduit le liquide restant à un volume de 50 c.c. en ajoutant de l'eau, on ajoute 5 c.c. d'acide chlorhydrique d'environ 36 pct. de HCl et on chauffe pendant 10 minutes à 68° C.; on refroidit jusqu'à ± 20° C. et on fait l'essai polarimétrique de la liqueur dans un tube, ayant une longueur de 22 c.m. Le poids de la raffinose trouvé et exprimé en grammes doit être multiplié en ce cas par $1^1/_2$ pour donner la teneur en centièmes.

---

## Sucres bruts relativement pauvres en saccharose.

On introduit dans un matras, ayant une capacité de 150 c.c., 30 grammes de sucre brut et l'on y ajoute selon la quantité de matière sirupeuse, contenue dans le sucre, 6 à 9 c.c. d'eau, contenant une quantité d'alun suffisant à la saturation de l'alcali.

On dissout le sucre dans le liquide à une douce chaleur et on ajoute à la liqueur encore chaude de petites quantités d'esprit de bois, en ayant soin de l'agiter continuellement. On refroidit le liquide et l'on remplit le matras d'esprit de bois jusqu'au point de repère.

On introduit dans le matras un peu de saccharose en poudre; on agite la liqueur pendant une heure entière et on ajoute de nouveau de l'esprit de bois jusqu'à ce qu'on ait atteint le point de repère. On soumet 100 c.c. de la liqueur filtrée au même traitement que nous avons décrit plus haut. En calculant la quantité de raffinose en centièmes, on doit tenir compte du volume de la saccharose, qui s'est

séparée à l'état libre; on y parvient en multipliant les résultats par 0.88 à 0.92.

La quantité trouvée de raffinose doit être multipliée par 5 pour la réduire aux centièmes trouvées.

---

## Mélasses.

On pèse dans un matras de 150 c.c. 12 grammes de la substance, on ajoute 12 cc. d'eau et une quantité de solution d'alun potassique, suffisant à la saturation de la réaction alcaline, on fait entrer la mélasse en dissolution et on remplit le matras jusqu'au point de repère. On filtre le liquide dûment mélangé par l'agitation, et l'on agit avec 100 c.c. de la liqueur filtrée de même manière que nous avons indiquée dans le traitement des sucres bruts.

La quantité de raffinose trouvée doit être multipliée par 100 et divisée par 8 pour la réduire aux centièmes.

A. C. O.

---

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

## Le tartrate d'éthyle envers l'éthylate de sodium et de potassium,

PAR M. E. MULDER.

Quelques chimistes [1]) avaient bien fait une étude sur la réaction de sodium et d'éthylate de sodium, même de potassium et d'éthylate de potassium sur du tartrate d'éthyle, mais ils n'avaient pas isolé de produits sensiblement purs, aussi n'avait-on pas publié des résultats d'analyse, sauf d'un dosage de sodium d'un produit qui était probablement du tartrate de sodium-éthyle (voir plus loin). Il y a quelque temps on a donné les résultats d'analyse de produits avec du potassium et de l'éthylate de potassium sur du tartrate d'éthyle, mais il semble que c'était en grande partie du tartrate de potassium-éthyle [2]). Le produit de la réaction

1) Voir W. H. PERKIN, Journ. of the Chem. Soc. of London. New Ser. Vol. V. 138 (1867); Ann. Ch. Ph. Suppl. 5, 293, et Dict. Wurtz art. tartriques (éthers) p. 244; Lasser Cohn Ber. 20. S. 2003 (1887).

2) Voir ce Recueil T. VII, 338.

primaire s'était vraisemblablement transformé en un autre par suite d'une réaction secondaire. De même le produit formé avec du potassium ou de l'éthylate de potassium était d'abord en partie soluble dans de l'alcool et déliquescent, ce qui n'était plus le cas après quelque temps. On comprend qu'une petite quantité d'eau pourrait occasionner ici cette transformation. Afin d'en avoir la preuve, on travailla avec de l'alcool pur et avec de l'alcool abs. ordinaire dans des circonstances d'ailleurs égales, savoir dans les deux expériences suivantes on a dissout 1 gr. de potassium dans 15 gr. d'alcool pur ou abs. ord. et cette solution ajouté à 5,26 gr. de tartrate d'éthyle (distillé dans le vide partiel et pur) dissout dans 10 gr. d'alcool pur ou abs. ord., ce qui répond à une relation entre le potassium et le tartrate d'éthyle exprimée par K et une moléc. d'ester. Eh bien, l'alcool pur ne donnait qu'un dépôt minime, tandis que l'alcool abs. ord. produisait après quelque temps un dépôt cristallin relativement grand, dont la composition est celle du corps bien connu, à savoir le tartrate de potassium-éthyle. Une quantité de 5 gr. du tartrate d'éthyle n'a besoin que de 0,41 gr. d'eau pour être transformé avec du potassium et de l'alcool (pur) en tartrate de potassium-éthyle. En travaillant avec de l'éthylate de potasse fait avec de l'alcool abs. ord., la plus grande partie du produit ou le tout pourrait être par conséquent du tartrate de potassium-éthyle au lieu de potassium tartrate d'éthyle. On verra plus loin, qu'il en est précisément de même pour l'éthylate de soude fait avec de l'alcool abs. ord.. C'est donc avec de l'alcool pur, qu'on doit travailler.

Plus tard on démontrera, que le $\left.\begin{matrix}\text{mono}\\ \text{di}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}$ tartrate d'éthyle peuvent exister. On a par conséquent quant p. e. au monopotassium tartrate d'éthyle les transformations suivantes par la présence d'eau, partant du tartrate d'éthyle et d'éthylate de potasse (voir l'analyse du produit definitif plus loin):

$$a.\quad \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + C_2H_5OK = \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OK \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + C_2H_5.OH.$$

$$b.\quad \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OK \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + KOH.$$

$$c.\quad \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + KOH = \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OK \end{array} + C_2H_5.OH.$$

C'est un fait bien connu, que le tartrate d'éthyle neutre se saponifie en devenant de l'ester acide assez facile sous l'influence de l'eau (p. e. l'humidité de l'air), et par conséquent beaucoup plus facilement sous l'influence de la potasse (et soude) caustique.

En travaillant avec une solution du tartrate d'éthyle p. e. dans de la benzine (ou de l'éther) avec du sodium ou du potassium, il est presque impossible d'avoir des produits relativement purs sous des circonstances comme celles qui se sont présentées jusqu'à présent, tant ces produits sont déliquescents, et la présence d'oxygène de l'air est nuisible. Aussi la réaction va très lentement après quelque temps, et une masse visqueuse enveloppe le métal. M. Perkin, qui est l'auteur de cette méthode, n'a pas donné de résultats d'analyse de ses produits, et M. Lasser Cohn a bien préparé une combinaison sodique et potassique d'après la methode de M. Perkin (mais ne donnait non plus de résultats de ses analyses),

pourtant il a travaillé presque exclusivement avec des produits faits avec de l'éthylate de soude et de potasse d'après la méthode dite celle de Conrad et de Limpach, mais comme il semble avec de l'alcool abs. ord.. Quant à la combinaison monosodique, M. Lasser Cohn a dissout le tartrate d'éthyle dans de l'éther et y a ajouté la quantité nécessaire d'éthylate de soude (bien en solution alcoolique); la masse se prit en gelée, et par addition de très peu d'eau, la combinaison sodique (d'après ce chimiste du mono-sodium tartrate d'éthyle) se déposait. De cette manière on obtient un produit tout à fait incolore, dit M. Lasser Cohn. Un dosage de sodium donnait 11.2 p. c., tandis que le mono-sodium tartrate d'éthyle exige 10.1 p. c. (le tartrate de sodium-éthyle exige 11.5 p. c. de sodium). Mais la masse gélatineuse était déjà du tartrate de sodium-éthyle: $C_2H_5O . CO . CH . OH . CH . OH . CO . ONa$, devenant plus consistante par suite d'addition d'un peu d'eau. Car ainsi qu'on le verra plus loin, le mono-sodium tartrate d'éthyle (combiné avec de l'alcool), est très soluble dans de l'éther abs., mais de cette solution on peut précipiter par de l'alcool abs. ord. (après quelque temps) un corps sous forme de masse gélatineuse, qui devient de plus en plus consistente (sans addition directe d'eau), et enfin cristalline, tandis que l'alcool pur ne précipite pas cette solution éthérée; ce corps est du tartrate de sodium-éthyle.

Le chloride d'éthyle comme moyen d'accuser la formation ou non d'une combinaison sodique et potassique par l'éthylate de soude et de potasse. Dans beaucoup de cas on a dans le chloride d'éthyle un moyen relativement facile, pour savoir si il y a substitution ou non d'un atome d'hydrogène (ou davantage) par un atome de sodium ou de potassium (ou davantage) sous l'influence d'éthylate de soude ou de potasse. Car le chloride d'éthyle réagit sur l'éthylate de soude ou de potasse à la température ordinaire en formant, comme l'on sait, de l'éther et du chloride de sodium ou de potassium (qui sont

presque insolubles dans de l'alcool pur), tandis que beaucoup de combinaisons sodiques et potassiques ne sont pas décomposées par le chloride d'éthyle dans les mêmes circonstances, et ne donnent par conséquent pas de chloride de sodium ou de potassium.

Les combinaisons sodiques ou potassiques formés au dépens de l'éthylate de soude ou de potasse peuvent être solubles dans de l'alcool. Dans ce cas on y ajoute la quantité de chloride d'éthyle nécessaire, le tout dans un tube, scellé après. Comme témoin on prend une solution alcoolique d'éthylate de soude ou de potasse avec du chloride d'éthyle de la même concentration, et placée dans les mêmes circonstances.

Si l'on a à faire avec des combinaisons sodiques ou potassiques insolubles dans de l'alcool, on a à filtrer, après un contact assez long avec l'éthylate de soude ou de potasse, et à ajouter du chloride d'éthyle au filtrat.

On comprend que la formation d'une combinaison sodique ou potassique n'exclut pas une réaction secondaire. La non formation d'une combinaison sodique ou potassique n'est jamais douteuse, seulement la vitesse de la réaction (fonction de la concentration, de la température et de la tension de substitution) peut être plus ou moins modifiée. Au lieu de chloride d'éthyle on n'a pu trouver jusqu'à présent de corps, qui offre plus d'avantages.

Le chloride d'éthyle comme moyen de démontrer la formation de mono-sodium tartrate d'éthyle. On dissout dans un tube d'essai 0.29 gr. de sodium dans 6 gr. d'alcool pur, et l'on ajoute cette solution à 2.63 gr. de tartrate d'éthyle mis dans un tube effilé, suit le chloride d'éthyle d'environ 1 gr., le tube étant scellé après. La relation est par conséquent celle qu'est exprimée par une moléc. de tartrate d'éthyle, Na et $C_2H_5Cl$. Les tubes sont lavés avec de l'alcool pur.

Comme témoin on prend le sodium, l'alcool et le chloride

d'éthyle dans la même relation, le tout de même dans un tube, scellé ensuite. Le témoin ne tarde pas à déposer du chloride de sodium, et après plusieurs jours la réaction est terminée à la température ordinaire. Au contraire le tube avec le tartrate d'éthyle ne laisse pas cristalliser de chloride de sodium; pas même, après avoir séjourné pendant des mois, il se manifeste de trace de ce corps (seulement la solution devient de plus en plus colorée, ce qu'est aussi le cas sans la présence de chloride d'éthyle).

Mono-sodium tartrate d'éthyle:

$$C_2H_5O . CO . CH . ONa . CH . OH . CO . OC_2H_5.$$

I. On prenait 0.29 gr. de sodium, dissout dans 6 gr. d'alcool pur, avec 2.67 gr. de tartrate d'éthyle (donc 0.04 gr. en excès, voir p. 357), le tout dans une petite cornue (lavée à l'alcool pur), combiné avec un tube rempli d'acide sulfurique comme corps absorbant pour l'alcool. En faisant le vide partiel, la pression minimum était environ de 12 mm. et le maximum de 50 mm.. Après 24 heures la cornue (fermée avec un bouchon en verre) fut pesée (la plus grande partie de l'alcool s'étant évaporée dans les premières 6 heures), le poids était de 4.593 gr.. Mis de nouveau à la pompe à mercure, le poids de la cornue après 24 heures fut déterminé et ainsi de suite, jusqu'à ce que le poids restât sensiblement constant.

Le poids primitif des matières était celui de 0.29 gr. de sodium + 2.67 gr. de tartrate d'éthyle + 6 gr. d'alcool = 8.96 gr.. En soustrayant le petit excès d'ester, savoir 0.04 gr., il reste 8.92 gr. pour le poids total. Dans ce cas on trouvait successivement:

| | | perte: | |
|---|---|---|---|
| poids primitif | 8.92 gr. | — | (la masse est liquide). |
| après 24 heures | 4.553 „ | 4.367 gr. | (est devenu assez consis- |
| „ „ | 4.063 „ | 0.484 „ | (elle se gonfle). [tente). |
| „ „ | 3.0992 „ | 0.9688 „ | (elle est solide). |
| „ „ | 2.9779 „ | 0.1213 „ | |
| „ „ | 2.9305 „ | 0.0474 „ | |

Calculé sur 0.29 gr. de sodium, 1 mol. de mono-sodium tartrate d'éthyle exige comme poids final combiné avec:

| | | |
|---|---|---|
| 3 ($C_2H_5$ . OH) | 4.612 | gr. |
| 2 ($C_2H_5$ . OH) | 4.032 | „ |
| ($C_2H_5$ . OH) | 3.452 | „ |
| sans alcool | 2.873 | „ |

Le produit définitif offre par conséquent une différence avec la théorie de 2.9305 — 2.873 = 0.0575 gr. (voir plus haut).

II. On prenait de nouveau 0.29 gr. de sodium, mais 2.75 gr. de tartrate d'éthyle, soit un excès de 0.12 gr. (voir plus haut) et 6 gr. d'alcool pur. La pression était de 14 m.m. jusqu'à environ 50 m.m.. La même méthode fut suivie. Le poids total était de 0.29 + 2.75 + 6 = 9.04 gr.. En soustrayant le surplus de l'ester, on trouvait successivement:

| | | perte: |
|---|---|---|
| poids primitif | 8.92 gr. | — |
| après 24 heures | 4.7205 „ | 4.1995 gr. |
| „ „ „ | 4.277 „ | 0.4435 „ |
| „ 2 × 24 „ | 3.5895 „ | 0.6875 „ |
| „ 24 „ | 3.4295 „ | 0.16 „ |
| „ 2 × 24 „ | 3.2585 „ | 0.171 „ |
| „ 3 × 24 „ | 3,107 „ | 0.1513 „ |
| „ 24 „ | 2.929 „ | 0.178 „ |

La masse ne se gonflait pas, et par conséquent exigeait plus de temps pour dissocier la combinaison alcoolique, dont on doit bien admettre l'existence. Aussi dans une expérience préliminaire, en chauffant graduellement la cornue sur un bain-marie (la plus grande partie de l'alcool s'étant évaporée), il y avait à une température du bain d'environ 45° une sorte d'explosion, bien par suite d'une dissociation assez brusque de la combinaison alcoolique; raison de plus d'évacuer désormais l'alcool à la température ordinaire, ce qui n'offre pas de difficulté.

III. La relation était celle de 0.29 gr. de sodium, 2.68 gr. de tartrate d'éthyle (donc un surplus seulement de 0.05 gr.) et 6 gr. d'alcool pur. La pression était d'environ 3 m.m. jusqu'à un maximum de 30 m.m.. On avait par conséquent (en faisant abstraction du petit excès de tartrate d'éthyle):

| | | perte: |
|---|---|---|
| poids primitif | 8.92 gr. | — |
| après 24 heures | 4.618 gr. | 4.302 gr. (la masse était assez consistente). |
| „ 3×24 „ | 2.886 „ | 1.732 (la masse se gonflait un peu au commencement). |

La masse était encore moins colorée que ce n'était le cas dans les produits antérieurs et même peu sensiblement colorée, et cela, parce que l'air était plus éliminé (aussi avait-on renouvelé le tube avec l'acide sulfurique, comme on a fait dans les expériences suivantes, concernant aussi la di-sodium tartrate d'éthyle).

En vue des résultats obtenus il semble assez évident, quoique cela ne soit pas démontré, que le mono-sodium tartrate d'éthyle se combine avec de l'alcool, et comme maximum avec 3 mol. sur 1 mol. d'ester, car on a pour le poids du produit après 24 heures calculé sur 0.29 gr. de sodium (l'élimination d'alcool se fait alors beaucoup plus lentement):

| | trouvé, |
|---|---|
| I. | 4.553 gr. |
| II. | 4.7205 „ |
| III. | 4.618 „ |
| en moyenne | 4.6305 gr. |

$C_2H_5O . CO . CH . ONa . CH . OH . CO . OC_2H_5\ 3(C_2H_6 . OH)$
exige calculé sur 0.29 de sodium: 4.612 gr..

Comme pour l'éthylate de sodium $C_2H_5.ONa$ en présence d'alcool, de même ici le reste CH . ONa semble avoir la

capacité d'annexer de l'alcool, et le mono-sodium tartrate d'éthyle fixera bien l'alcool là où se trouve le reste CH . ONa, c'est à dire au milieu de la chaîne.

La masse est vitreuse, et, comme il a été dit, presque incolore, ayant seulement une nuance jaune assez peu prononcée. Elle est très soluble dans de l'alcool pur, semble insoluble dans de l'éther abs. et peu soluble dans la benzine. Le corps est très déliquescent, et les gouttes formées ne tardent pas á déposer des cristaux (transformation en tartrate de sodium-éthyle). Le produit au contraire contenant de l'alcool (soit environ $C_2H_5$ . OH sur 1 mol.) est très soluble dans de l'éther et la benzine.

*a.* 0.5814 gr. de matière (III) donnait 0.8843 gr. de bioxyde de carbone et 0.3248 gr. d'eau.

*b.* 0.5948 gr. de matière donnait 0.9021 gr. de bioxyde de carbone et 0.3282 gr. d'eau.

| Calculé sur 100 p. on a: | *a.* | *b.* | mono-sodium tartrate d'éthyle $C_2H_5O.CO.CH.ONa.CH.OH.CO.OC_2H_5$ exige: |
|---|---|---|---|
| carbone | 41.5 | 41.4 | 42.1 |
| hydrogène | 6.2 | 6.1 | 5.7. |

Le petit excès de tartrate d'éthyle en préparant ce corps n'a pas d'influence notable sur la composition. Un lavage à l'éther abs. n'offrait pas de succès, la masse ne pouvant être pulvérisée à l'air, étant trop déliquescente. En faisant l'analyse, la matière peut aussi être broyée dans un mortier avec le mélange de chromate de plomb et de di-chromate de potassium. Mais même en opérant de cette manière, il est impossible d'éviter une faute sensible. Bien plus encore quand la matière à analyser se trouve â un état sensiblement divisé, comme il arrivait pour la préparation II.

*a.* Une quantité de 0.3735 gr. de cette matière donnait 0.5512 gr. de bioxyde de carbone et 0.2055 gr. d'eau.

*b.* 0.3374 gr. produisait 0.4963 gr. de bioxyde de carbone et 0.1798 gr. d'eau.

ce qui répond calculé sur 100 p. à:

| | *a.* | *b.* |
|---|---|---|
| carbone | 40.2 | 40.1 |
| hydrogène | 6.1 | 6.0. |

Mais de la troisième préparation aussi et d'une partie plus divisée la teneur en carbone était plus basse.

*a.* 0.8201 gr. de matière donnait 1.2202 gr. de bioxyde de carbone et 0.4343 gr. d'eau.

*b.* 0.9826 gr. donnait 1.4483 gr. de bioxyde de carbone et 0.5191 gr. d'eau.

sur 100 p. on a:

| | *a.* | *b.* |
|---|---|---|
| carbone | 40.6 | 40.2 |
| hydrogène | 5.9 | 5.9. |

Sur la transformation du mono-sodium tartrate d'éthyle en tartrate de sodium-éthyle. On ajoutait à une solution de 0.29 gr. de sodium, 6 gr. d'alcool pur et 2.73 gr. d'ester (donc un surplus de 0.1 gr.), de l'alcool abs. ordinaire (de 98.8 p. c. à 15°) en commençant par 5.5892 (qui ne formait pas encore de dépôt après quelques heures), puis 5.998 gr.; le tout se prit alors en gelée (bouillie de cristaux). Lavée à l'alcool abs. ord., la masse formait après évoporisation de l'alcool une poudre cristalline, d'environ 2.3 gr.. Ce corps n'est pas déliquescent, très soluble dans de l'eau, peu soluble dans de l'alcool abs. ord..

Une quantité de 0.5964 gr. de ce corps (avec intention non purifié, car il faudrait se servir d'eau dans ce cas et précipiter par de l'alcool) donnait 0.7716 gr. de bioxyde de carbone et 0.2554 gr. d'eau, ce qui calculé sur 100 p. correspond à:

| | trouvé | le tartrate de sodium-éthyle: $NaO.CO.CH.OH.CH.OH.CO.OC_2H_5$ exige: |
|---|---|---|
| carbone | 35.3 | 35.9 |
| hydrogène | 4.7 | 4.5. |

Le mono-sodium tartrate d'éthyle s'empare par conséquent d'eau présente dans l'alcool abs. ord. pour se convertir en tartrate de sodium-éthyle (on y pourrait baser une méthode de dosage d'eau de l'alcool) de la manière suivante:

$$a.\quad \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.ONa \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + NaOH$$

$$b.\quad \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + NaOH = \begin{array}{l} CO.ONa \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + C_2H_5.OH.$$

Les analyses du produit primitif et celui qui a été obtenu avec de l'eau (d'alcool abs. ord.) rendent plus que probable, que le premier est du mono-sodium tartrate d'éthyle, comme on l'avait déjà supposé. La manière dont se comporte ce corps envers le chloride et l'iodide d'éthyle en est un argument de plus.

Le mono-sodium tartrate d'éthyle, privé d'alcool, envers le chloride d'éthyle. On introduisit dans un tube de la dite matière, ensuite du chloride d'éthyle, et le tube fut scellé; on avait environ 0.3 gr. de la combinaison sur 2 gr. de chloride d'éthyle. En secouant le tube pendant un temps assez long, le mono-sodium tartrate d'éthyle fut dissout, la solution ayant pris une teinte légère en jaune. A la température ordinaire il n'y avait pas de trace de chloride de sodium; mais après quelques semaines, il se formait un dépôt cristallin, probablement d'un autre corps, la liqueur-mère laissant après évaporisation du chloride d'éthyle une masse plus ou moins

consistante et plus ou moins colorée. On observait aussi la formation d'un corps à odeur pénétrante.

Le mono-sodium tartrate d'éthyle, privé d'alcool, envers l'iodide d'éthyle. Aussi en vue des expériences faites par MM. PERKIN [1]) et LASSER COHN [2]), on enfermait ces deux corps dans un tube, scellé après. Le mono-sodium tartrate d'éthyle commence à nager sur l'iodide d'éthyle (le poids spéc. en est au contraire plus grand que celui du chloride d'éthyle), mais en secouant il se dissout d'une manière totale, et bien 0.27 gr. du corps dans 2 gr. de l'iodide d'éthyle (et probablement davantage). Même aprés plusieurs mois il n'y avait pas de dépôt d'iodide de sodium à la température ordinaire, seulement la solution était plus ou moins colorée.

M. PERKIN [1]) chauffait un produit, d'après ce chimiste distingué, le mono-sodium tartrate d'éthyle, avec de l'iodide d'éthyle, et croit avoir formé probablement de l'éthyle tartrate d'éthyle, mais ce produit ne fut pas analysé. M. LASSER COHN suppose que ce corps de M. PERKIN n'était que du tartrate d'éthyle régénéré. On pense que ce n'était que du tartrate d'éthyle, qui n'avait pas pris part à la réaction, à savoir du sodium sur du tartrate d'éthyle dissout dans de la benzine (le mono-sodium tartrate d'éthyle n'était non plus analysé).

M. LASSER COHN croit avoir fait la même réaction avec du bromide d'éthyle, mais ce chimiste a travaillé avec le tartrate d'éthyle et de l'éthylate de soude en présence d'alcool abs. ordinaire, et alors se forme du tartrate de sodium-éthyle (dérivé du mono-sodium tartrate d'éthyle), comme on l'a démontré plus haut.

Les expériences suivantes font encore ressortir quelques faits relatifs à ce sujet.

---

1) l. c. 353.
2) l. c. 353.

Le tartrate de sodium-éthyle envers le chloride et l'iodide d'éthyle. Ce sel mis dans un tube avec du chloride d'éthyle (savoir 0.2 gr. du tartrate sur 2 gr. du chloride), scellé après, ne s'altére pas, pas même après quelques mois de contact à la température ordinaire. Il en est de même avec ce sel et l'iodide d'éthyle (on avait pris 0.1 gr. toutrate sur 2 gr. du iodide). Comme on devait s'y attendre, il y a une différence très prononcée entre le caractère chimique du

mono-sodium tartrate d'éthyle : $C_2H_5O . CO . CH . ONa . CH . OH . CO . OC_2H_5$,

et du

tartrate de sodium-éthyle : $C_2H_5O . CO . CH . OH . CH . OH . CO . ONa$.

Le monosodium tartrate d'éthyle en solution alcoolique envers le chloride en chauffant. On prenait la relation de 0.29 de sodium, 6 gr. d'alcool pur et 2.63 gr. de tartrate d'éthyle avec 1 gr. de chloride d'éthyle, le tout dans un tube, scellé après. En chauffant pendant 2 heures à environ 50°, la solution s'était uu peu colorée et davantage en chauffant plus longtemps ou à une température plus élévée, mais sans formation de chloride de sodium. Le même degré presque de coloration se manifeste en chauffant de l'éthylate de soude avec et sans tartrate d'éthyle, les circonstances étant d'ailleurs les mêmes (sauf l'absence de chloride d'éthyle). On pourrait se demander, s'il se forme de nouveau au dépens du mono-sodium tartrate d'éthyle de l'éthylate de sodium, mais dans ce cas il y aurait formation de chloride de sodium. Donc la conclusion est, que le monosodium tartrate d'éthyle en solution alcoolique est détruit dans ces circonstances. Il en est de même à la température ordinaire, mais en exigeant plus de temps. Il se peut par conséquent qu'en chauffant, le mono-sodium tartrate d'éthyle est détruit avant qu'on soit arrivé à la température exigée qui permettrait une substitution du reste Na par celui de $C_2H_5$.

Le chloride d'ethyle comme moyen de démontrer la formation de di-sodium tartrate d'éthyle. On prenait la même quantité de sodium, d'alcool pur et de chloride d'éthyle, mais la moitié de tartrate d'éthyle, que dans l'expérience avec le mono-sodium tartrate d'éthyle. Il n'y avait pas formation de chloride de sodium. Le témoin au contraire, se trouvant dans les mêmes circonstances, sauf l'absence de tartrate d'éthyle, laissait déposer de ce sel.

Di-sodium tartrate d'éthyle. $C_2H_5O.CO.CH.ONa.CH.ONa.CO.OC_2H_5$. I. On opérait environ sur la même quantité, à savoir 0.29 gr. de sodium, 1.317 gr. de tartrate d'éthyle (par conséquent presque la moitié de 2.63 gr., savoir 1.315 gr.) et 6 gr. d'alcool pur, le tout renfermé dans une petite cornue, combinée avec un tube avec de l'acide sulfurique comme corps absorbant pour l'alcool. La masse se prend bientôt en gelée, le cas est le même avec la quantité double d'alcool. En faisant le vide partiel le minimum de pression était de 12 m.m. et le maximum 50 m.m.. Abstraction faite du surplus de tartrate d'éthyle on trouvait:

| | | perte: | |
|---|---|---|---|
| poids primitif | 7.605 gr. | | (la masse se prend en gelée). |
| après 2 × 24 heures | 3.6625 „ | 3.9445 gr. | |
| „ 24 „ | 2,797 „ | 0.8655 „ | (la masse est solide). |
| „ 24 „ | 2.4025 „ | 0.3945 „ | (la masse commence |
| „ 3 × 24 „ | 1.9145 „ | 0.488 „ | à se colorer). |
| „ 3 × 24 „ | 1.8285 „ | 0.086 „ | (la masse se colore de plus en plus en jaune-brun). |

La masse colorée en jaune-brun a une odeur marquante de caramel (mais présente pourtant généralement les propriétés des produit suivants, qui n'avaient que très peu d'odeur).

Une quantité de 0.5452 gr. de matière donnait 0..7352 gr. de bioxyde de carbone et 0.2914 gr. d'eau, ce qui correspond sur 100 p. avec:

carbone 36.8
hydrogène 6.0.

II. On travailla maintenant autant que possible dans une atmosphère d'hydrogène. La relation était celle de 0.29 gr. de sodium, 1.313 gr. de tartrate d'éthyle (donc 0.002 gr. moins que ne l'exige la théorie, savoir 1.315 gr.) et 6 gr. d'alcool pur; le tout dans un tube, et celui-ci combiné avec un tube rempli d'acide sulfurique. La plus grande partie de l'alcool étant évaporée, la pression restait environ 1 m.m. (avec une autre pompe à mercure). On trouvait:

| | | |
|---|---|---|
| poids primitif | 7.603 gr. | (la masse se prend en gelée). |
| après 2 × 24 heures | 2.152 „ | 5.541 gr. (la masse est solide). |
| „ 3 × 24 „ | 1.666 „ | 0.486 „ |
| „ „ „ | 1.637 „ | 0.029 „ |

Le di-sodium de tartrate d'éthyle, supposé privé d'alcool, exigerait 1.575 gr. comme produit final (trouvé 1.637 gr. par conséquent une différence de 1.636 — 1.575 = 0.06 gr.). Combiné avec une quantité d'alcool en mol. sur 1 mol. répondant à:

| | | |
|---|---|---|
| 6 ($C_2H_5.OH$) on aurait | 3.31 gr. | (voir expérience I). |
| 2 ($C_2H_5.OH$) | 2.155 „ | |
| $C_2H_5.OH$ | 1.865 „ | |
| sans alcool | 1.574 „ | |

La masse est amorphe et presque incolore, seulement très peu colorée en jaune.

Une quantité de 0.7408 gr. donnait 0.9661 gr de bioxyde de carbone et 0.3432 gr. d'eau, correspondant sur 100 p. avec

| | | $C_2H_5O.CO.CH.ONa.CH.ONa.CO.OC_2H_5$ exige: |
|---|---|---|
| carbone | 37.4 | 38.3 |
| hydrogène | 5.4 | 4.8. |

Dans une autre expérience 0.29 gr. de sodium dans 6 gr. d'alcool pur avec 1.3155 gr. de tartrate d'éthyle produisait après

5 × 24 heures dans le vide partiel à la température ordinaire et 2 heures à 63°, les circonstances étant d'ailleurs les mêmes, comme produit final 1.6807 gr. (chauffé encore 2 heures à 63° devenant 1.666 gr.). Une quantité de 0.6388 gr. de matiere donnait 0.8654 gr. de bioxyde de carbone et 0.3071 gr. d'eau, sur 100 p. par conséquent:

| | |
|---|---|
| carbone | 36.9 |
| hydrogéne | 5.3. |

Le di-sodium tartrate d'éthyle est très déliquescent (de l'analyse de ce corps on peut en dire la même chose que du mono-sodium tartrate d'éthyle); les gouttes formées ne tardent pas à cristalliser, en formant du tartrate de di-sodium. Il est très soluble dans de l'eau, en laissant cristalliser le même sel; sa formation peut être representée par les équations suivantes:

*a.*
$$\begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.ONa \\ | \\ CH.ONa \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.ONa \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + NaOH.$$

*b.*
$$\begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.ONa \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + NaOH = \begin{array}{l} CO.ONa \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.ONa \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} (B) + C_2H_5.OH.$$

*c.*
$$\begin{array}{l} CO.ONa \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.ONa \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CO.ONa \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + NaOH.$$

$$d.\quad \begin{array}{l} CO.ONa \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + NaOH = \begin{array}{l} CO.ONa \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.ONa \end{array} + C_2H_5.OH.$$

La combinaison (B) encore inconnue est isomère avec celle qui suit (également inconnue):

$$\begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.ONa \\ | \\ CO.ONa, \end{array}$$

qui probablement ne se formera pas dans ces circonstances.

Le corps considéré comme étant du di-sodium tartrate d'éthyle, se gonfle avec de l'alcool pur produisant une masse gélatineuse comme au début de sa préparation. C'est bien un contrôle de quelque importance pour la structure de ce corps, et le rend aussi assez probable, que le di-sodium tartrate d'éthyle puisse se combiner avec de l'alcool. En prenant le poids du produit, la masse ayant été dans le vide partiel pendant $2 \times 24$ heures, on trouvait dans les expériences suivantes (dans des circonstances d'ailleurs sensiblement égales):

| | |
|---|---|
| | 2.152 gr. (voir II) |
| | 2.2155 „ |
| | 2.031 „ |
| | 2.360 „ |
| en moyenne | 2.189 gr.. |

La formule de la mol. du di-sodium tartrate d'éthyle avec $2(C_2H_5.OH)$ exige 2.155 gr.; mais ce ne sera probablement par le maximum d'alcool qui puisse se fixer (voir expérience I), car cette combinaison n'est pas gélatineuse, mais solide.

Le tartrate d'éthyle avec 3 ($C_2H_5ONa$) sur 1 mol.. La relation entre le sodium et l'alcool était encore la même, seulement le tartrate d'éthyle réduit au tiers. La masse d'abord fluide ne tarde pas à se prendre en gelée, comme c'est le cas avec 2 ($C_2H_5ONa$) sur 1 mol. du tartrate. Après quelque temps la masse reçoit une couleur jaune clair, plus ou moins de même en partant de 2 ($C_2H_5ONa$) sur 1 mol. de tartrate (et conservé de même dans un tube, scellé après).

Le chloride d'éthyle envers le di-sodium tartrate d'éthyle en solution alcoolique. On prenait encore la même relation qu'en préparant le di-sodium tartrate d'éthyle, avec la quantité du chloride d'éthyle exigé théoriquement pour la formation de chloride de sodium. La formation de ce sel ne fut par observée. Après plusieurs semaines la masse était colorée en rouge-brun. Le même cas se présentait en partant de 3 ($C_2H_5ONa$) sur 1 mol. de tartrate d'éthyle avec du chloride d'éthyle. La présence de chloride d'éthyle semble par conséquent bien avoir quelque influence sur le produit formé.

Le chloride d'éthyle envers le di-sodium tartrate d'éthyle privé d'alcool. C'est une propriété assez remarquable, en vue de la structure de ce corps, que de se dissoudre dans le chloride d'éthyle (ce qui exige d'ailleurs beaucoup de temps); on prenait environ 0.5 gr. du tartrate sur 2 gr. de chloride d'éthyle.

L'iodide d'éthyle envers le di-sodium tartrate d'éthyle privé d'alcool. Le tartrate donne avec l'iodide d'éthyle une masse gélatineuse, mais ne se dissout pas; au contraire elle devient plus consistante avec le temps, en prenant un aspect laiteux; on employait environ 0.8 gr. du tartrate sur 3 gr. de l'iodide d'éthyle.

Le di-sodium tartrate d'éthyle privé d'alcool envers l'éther. Le tartrate est dans l'éther (abs.) insoluble (c'est à dire comme toujours, à la température ordinaire).

Mono-potassium tartrate d'éthyle: $C_2H_5O.CO.$ $.CH.OK.CH.OH.CO.OC_2H_5$. On partait de la même relation moléculaire qu'avec le mono-sodium tartrate d'éthyle, par conséquent de 0.5 gr. de potassium sur 6 gr. d'alcool pur et 2.63 gr. de tartrate d'éthyle. La solution déposait après quelque temps une quantité très retreinte d'un corps cristallin (bien du tartrate de potassium-éthyle $C_2H_5O.CO.$ $.CH.OH.CH.OH.CO.OK$, par suite de la présence d'un peu d'eau, voir plus loin). La masse devient de plus en plus colorée avec le temps (dans un tube scellé) et relativement plus vite que ne le fait la combinaison sodique analogue; elle se prend partiellement en gelée.

Transformation de mono-potassium tartrate d'éthyle en tartrate de potassium-éthyle. On partait de 3.262 gr. de tartrate d'éthyle, et 0.6 gr. de potassium, répondant à une relation d'une mol. d'ester (avec un surplus de 0.102 gr.) et un atome de potassium, et l'on ajoutait à cette solution 6.232 gr. d'alcool abs. ordinaire (voir plus haut); on laissait séjourner plusieurs heures, pour décanter et laver la masse cristalline avec de l'alcool abs ord..

Une quantité de 0.4844 gr. de cette matière (intentionnellement non purifiée) donnait 0.5988 gr. de bioxyde de carbone et 0.2055 gr. d'eau. Calculé sur 100 p. cela correspond à

| | | $C_2H_5O.CO.CH.OH.CH.OH.CO.OK$ exige: |
|---|---|---|
| carbone | 33.7 | 33.3 |
| hydrogène | 4.7 | 4.2. |

Au liquide filtré fut ajouté de nouveau de l'alcool abs.

ord (5.83 gr.), ce qui formait encore un dépôt; mais la masse étant assez gélatineuse (ce qui était aussi plus ou moins le cas la première fois à l'addition d'alcool abs. ord). on y ajoutait encore 10 gr., ce qui rendait la masse moins gélatineuse et par conséquent plus facile à filtrer. La dite masse gélatineuse est bien la même combinaison quoique plus divisée, ou encore plus ou moins combinée avec de l'alcool (voir plus haut).

Le chloride d'éthyle comme moyen d'accuser la formation de mono-potassium tartrate d'éthyle. La relation moléculaire est la même que pour la combinaison mono-sodique. La masse fluide d'abord, se prend partiellement en gelée, ce qui est aussi le cas en prenant la quantité double d'alcool. Il n'y a pas de formation de chloride de potassium, qui se dépose bien dans le temoin.

Di-potassium tartrate d'èthyle. $C_2H_5O . CO . CH . OK . CH . OK . CO . OC_2H_5$. La rélation moléculaire est encore la même, ou prend seulement la moitié du tartrate d'éthyle. La masse d'abord fluide se prend en gelée, devenant de plus en plus colorée, et d'une manière plus prononcée que chez le di-sodium tartrate d'éthyle, de même en solution alcoolique.

Le chloride d'éthyle comme moyen de démontrer la formation du di-potassium tartrate d'éthyle. On part de la rélation moléculaire donnée plus haut, et aussi d'une quantité de chloride d'éthyle exprimée par K et $C_2H_5Cl$. La masse d'abord fluide se prend après quelque temps partiellement en gèlée, en devenant de plus en plus colorée. Il n'y a par formation de chloride de potassium.

Le mono-potassium tartrate d'éthyle en solution alcoolique envers du chloride d'éthyle, en chauffant. La rélation était encore la même, savoir celle de 0.5 gr. de potassium sur 6 gr. d'alcool pur avec 2.63 gr. de tartrate d'éthyle, et 1 gr. de chloride d'éthyle.

Chauffée pendant 2 heures à environ 50° dans un tube scellé, la solution était sensiblement colorée; en chauffant plus longtemps à cette température, et à une température plus élévée jusqu'à environ 100°, la coloration devenait de plus en plus foncée, sans formation pourtant de chloride de potassium. Le cas est le même en chauffant une solution d'éthylate de potassium avec du tartrate d'éthyle sans addition de chloride d'éthyle.

Ou doit bien admettre qu'il n'y a pas régénératiou d'éthylate de potassium, car dans ce cas il y aurait formation de chloride de potassium, savoir en présence de chloride d'éthyle. On doit par conséquent conclure, que le mono-potassium tartrate d'éthyle se décompose dans les dites circonstances, ce qui arrive de même à la température ordinaire, mais alors, après un séjour avec long. Proprement dit, on ne saurait s'exprimer ainsi, que le mono-potassium tartrate d'éthyle n'est pas décomposable par le chloride d'éthyle en solution alcoolique en chauffant, car le tartrate pourrait bien être tout à fait détruit avant que se formât la température qui permettrait une substitution du reste K par celui de $C_2H_5$.

Sur le mono- et di-potassium tartrate d'éthyle privé d'alcool, on reviendra dans un mémoire suivant.

---

## RÉSUMÉ.

1. Jusqu'à présent on tâchait en vain d'isoler le mono- et di-$\begin{smallmatrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{smallmatrix}$ tartrate d'éthyle (ce qui suit de certaines propriétés se trouvant dans ce Mémoire, p. e. la solubilité du mono-sodium tartrate d'éthyle dans l'iodide d'éthyle), entre autres, parce qu'on ne tenait pas compte d'une manière suffisante de l'influence perturbatrice de la présence d'eau,

et, surtout quant aux di-$^{\text{sodium}}_{\text{potassium}}$ tartrate d'éthyle (surtout en présence d'alcool), aussi de la présence d'oxygène (de l'air).

Le mono-$^{\text{sodium}}_{\text{potassium}}$ tartrate d'éthyle se laissent difficilement obtenir par la réaction de sodium ou de potassium sur du tartrate d'éthyle dissout dans de la benzine (ou de l'éther abs.); le di-$^{\text{sodium}}_{\text{potassium}}$ tartrate d'éthyle ne se laissent préparer ainsi, vu la solubilité assez limitée, surtout concernant le di-$^{\text{sodium}}_{\text{potassium}}$ tartrate d'éthyle, dans ce dissolvant. Au contraire ces combinaisons peuvent être préparées d'une manière relativement facile par une solution alcoolique d'éthylate de sodium et de potassium, mais il fant travailler avec de l'alcool pur, autrement la réaction ne saurait réussir (voir 2).

2. En faisant le vide partiel d'une solution alcoolique d'éthylate de sodium et de tartrate d'éthyle, ces corps pris dans une relation correspondant à celle du mono-sodium tartrate d'éthyle, il semble s'isoler d'abord une combinaison (moléculaire) de cette substance avec de l'alcool [1]) (qui prendra bien place au milieu de la chaîne); il reste enfin le corps privé d'alcool. Dans cet état le mono-sodium tartrate d'éthyle [2]) se présente comme une sulstance amorphe avec une teinte légère en jaune. Il est très déliquescent, les gouttes formées à l'air humide ne tardant pas à laisser cristalliser du tartrate de sodium-éthyle. De même il est très soluble dans de l'alcool pur; de cette solution cristallise la dite combinaison en y ayoutant de l'alcool abs. ordinaire, à exprimer par les équations suivantes:

---

1) Voir ce Mémoire p. 358.
2) l. c. 361.

$$a.\quad \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.ONa \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + NaOH.$$

$$b.\quad \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + NaOH = \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.ONa. \end{array} + C_2H_5.OH.$$

Le mono-sodium tartrate d'éthyle se dissout dans le chloride d'éthyle et l'iodide d'éthyle[1]).

3. Le di-sodium tartrate d'éthyle[2]) se laisse préparer de même par de l'éthylate de sodium et du tartrate d'éthyle partant d'alcool pur, mais il s'altère assez facilement en présente d'alcool sous l'influence d'oxygéne de l'air, plus que cela arrive avec le mono-sodium tartrate d'éthyle, de sorte qu'on doit travailler dans une atmosphére d'hydrogène, en faisant le vide pour chasser l'alcool. Aussi cette combinaiton semble se combiner d'abord avec de l'alcool.

Privé d'alcool le di-sodium tartrate d'éthyle est un corps amorphe, très peu coloré en jaune; il est très déliquescent, le tartrate de di-sodium ne tardant pas à cristalliser. Il se dissout très facilement dans de l'eau en laissant déposer ce sel dont la formation est à exprimer par les équations suivantes:

$$a.\quad \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.ONa \\ | \\ CH.ONa \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.ONa \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + NaOH.$$

1) l. c. 363, 364.
2) l. c. 366.

$$b.\quad \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.ONa \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + NaOH = \begin{array}{l} CO.ONa \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.ONa \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + C_2H_5.OH.$$

$$c.\quad \begin{array}{l} CO.ONa \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.ONa \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CO.ONa \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + NaOH.$$

$$d.\quad \begin{array}{l} CO.ONa \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + NaOH = \begin{array}{l} CO.ONa \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.ONa \end{array} + C_2H_5.OH.$$

Le di-sodium tartrate d'éthyle donne avec de l'alcool pur une masse gélatineuse, comme c'est le cas avant d'être privé d'alcool au début de sa préparation. Avec l'iodide d'éthyle il produit de même une masse gélatineuse. Le corps se dissout dans du chloride d'éthyle (comme le fait le mono-sodium tartrate d'éthyle, voir plus haut), ce qui est une propriété assez caractéristique. Il est insoluble dans de l'éther abs..

4. Le mono- et le di-potassium tartrate d'éthyle [1]) sont encore plus susceptibles d'être décemposés sous l'influence de l'oxygène de l'air (surtout en présence d'alcool), que ce n'est le cas avec les combinaisons analogues de sodium.

Le mono-potassium tartrate d'éthyle en solution alcoolique produit avec de l'alcool abs. ordinaire du tartrate de sodium-éthyle [2]).

---

1) l. c. 371, 372.
2) l. c. 371.

5. Dans le chloride d'éthyle on a pour plusieurs cas un moyen relativement facile d'accuser la formation ou non d'une combinaison sodique ou potassique par l'éthylate de sodium ou de potassium en solution alcoolique; l'éthylate de sodium ou de potassium avec du chloride d'éthyle dans une autre expérience, les circonstances étant d'ailleurs égales, servant de témoin [1]).

Dans un Mémoire suivant on tâchera de développer, pourquoi le chloride d'éthyle ne réalise pas avec le di-sodium tartrate d'éthyle la formation du di-éthyle tartrate d'éthyle (qu'on voulait se procurer en vue de la synthèse d'érythite). Et l'on démontrera, qu'il se forme alors un corps dont la combinaison sodique est colorée en jaune; un corps, qui donne en solution aqueuse et alcoolique avec du chloride ferrique une coloration en rouge-cerise. Cette combinaison pourrait être par conséquent une quinone, pour la formation de laquelle les circonstances ne peuvent être que très favorables. D'après la théorie ce corps peut être du tetroxychinondihydrodicarboxylique (ou un dérivé), répondant au reste suivant pris deux fois, savoir le reste: $CO.\ CH.\ OH.\ C\left\{\begin{matrix} OH \\ CO\ .\ OH, \end{matrix}\right.$ ce qui ferait penser à la synthèse d'inosite. Mais quantité d'autres réactions pourraient aussi se réaliser.

---

1) l. c. 356, 357, 366, 372.

Utrecht, 12 Decembre 1889.

**Détails contribuant à la connaissance de l'éther orthoformique**

PAR M. T. HULLEMAN.

---

Dans les traités de chimie et même dans des mémoires de date assez récente [1]) on trouve assez généralement que l'éther orthoformique est décomposé par l'alcoolate de sodium avec production de protoxyde de carbone et d'éther et même on donne quelquefois l'équation suivante, comme représentant cette décomposition:

$$2\,HC(OC_2H_5)_3 + C_2H_5ONa = CO + HCOONa + \\ + C_2H_5OH + 3\,(C_2H_5)_2O.$$

Cette équation a été posée pour la première fois par M. HENRY BASSETT [2]), qui cependant ne l'a pas vérifiée.

WILLIAMSON [3]), en communiquant les expériences de KAY, avait dit que dans la réaction entre l'alcoolate de sodium et le chloroforme, il se produit une très petite quantité d'un liquide, passant dans la distillation entre 50° et 60°, et ayant l'odeur de l'éther. BASSETT remarqua qu'en ajoutant une solution alcoolique d'alcoolate de sodium à du chloroforme, il se dégage une quantité assez considérable de protoxyde de carbone; le rendement d'éther orthoformique était, comme dans les expériences de KAY, bien au dessous

---

1) p. e. Annal. d. Chem. u. Pharm. **240**, 193, 1887.
2) Annal. d. Chem. u. Pharm. **132**, 54.
3) Proceed. Royal Soc. of London **7**, 135.

de ce que la théorie fait prévoir. Voilà les faits observés; Bassett en conclut que l'éther orthoformique est décomposé par l'alcoolate, et posa l'équation citée plus haut, qui comme on vient de le voir repose uniquement sur la formation de produits accessoires dans la préparation. A ce que je sache personne n'a jamais essayé jusqu'ici de vérifier cette équation avec l'éther orthoformique pur. C'est pourquoi, ayant préparé dans un autre but une assez grande quantité d'éther orthoformique, j'ai tenu à vérifier d'abord la propriété indiquée par l'équation.

### Dissolution d'alcoolate de sodium.

En premier lieu j'ai employé l'alcoolate dissous dans l'alcool, préparé en ajoutant 0,5 gr. de sodium à cinq grammes d'alcool absolu; j'y ai ajouté l'éther orthoformique 6 gr., puis j'ai chauffé au bain-marie dans un appareil qui permettait de recueillir les gaz dégagés sur le mercure. Je n'obtins que quelques centimètres cubes d'air, expulsés de l'appareil par l'élévation de la température. En intercalant dans une seconde expérience un petit tube, placé dans un mélange réfrigérant pour condenser l'éther qui devait se former selon l'équation citée, le résultat fut le même et le tube ne contenait rien. Dans une troisième expérience j'ajoutai quelques gouttes d'eau à la dissolution de l'alcoolate, mais je n'obtins encore d'autre résultat.

Les résidus de ces trois expériences furent extraits par l'éther ordinaire sec qui fut ensuite soumis à une distillation fractionnée. Les 18 gr., que j'avais employés, en rendirent 14 gr. bouillant de 146—148° à 760 m.m., d'un poids spécif. de 0,895 à 15°. Des analyses et des déterminations de la densité de vapeur démontraient que c'était l'éther orthoformique pur. La perte de 4 gr. s'explique aisément, dans le fractionnement ils sont entrainés par l'éther et l'alcool.

Donc: l'éther orthoformique n'est pas décomposé d'une manière appréciable par une solution alcoolique d'alcoolate de sodium de 10 % à une température de 100°.

### Alcoolate de sodium sec.

En second lieu j'ai employé l'alcoolate de sodium sec, préparé en chauffant l'alcoolate cristallisé, à 190° dans un courant d'hydrogène. Cinq grammes d'éther orthoformique et un gramme de l'alcoolate furent chauffés d'abord au bain-marie, puis jusqu'à 146°; mais je ne pus recueillir que l'air de l'appareil. Dans une seconde expérience 6 gr. d'éther et 1.5 gr. d'alcoolate furent chauffés ensemble mais avec le même résultat. L'alcoolate s'est fortement coloré, ainsi que c'était aussi le cas dans les expériences précédentes. Les résidus de ces deux expériences furent extraits par l'éther ordinaire sec et distillés. Je retrouvais un peu plus que 7 gr. des 11 gr. d'éther orthoformique que j'avais employés. L'alcoolate fut lavé avec de l'éther, et dissous ensuite dans l'eau; l'addition d'acide acétique à cette solution n'en sépara rien d'insoluble ou volatil avec les vapeurs d'eau.

Donc: l'éther orthoformique n'est pas décomposé d'une manière appréciable par l'alcoolate de sodium sec même à 146° et l'équation posée par M. Bassett n'est qu'une fiction.

Au contraire l'alcoolate de sodium est un bon moyen pour purifier l'éther orthoformique et le débarrasser de corps chlorés, qui sont plus difficiles à éliminer par la distillation fractionnée. Les parties de l'éther orthoformique brut qui passaient entre 140° et 145° donnèrent avec une solution alcoolique d'alcoolate de sodium un dégagement de protoxyde de carbone. Six grammes p. e. fournirent 58 c.c. et 6 gr. qui passaient de 110°—140° en fournirent 96 c.c. Des résidus de ces 12 gr. j'obtins de nouveau 8.5 gr. d'éther orthoformique pur bouillant de 145°—147° à 750. m.m. d'un poids spécifique de 0,897 à 15°. Toutes ces parties de l'éther brut donnèrent une assez forte réaction sur le chlore avant le traitement par l'alcoolate de sodium, après elles n'en indiquaient pas la moindre trace.

Il me semble donc plus probable que le dégagement de protoxyde de carbone et la formation d'éther ordinaire qu'on

a observés dans la préparation de l'éther orthoformique au moyen de chloroforme et d'alcoolate de sodium, doivent être attribués à l'action de l'alcoolate sur des produits intermédiaires tels que:

$$C\begin{cases} H \\ Cl \\ Cl \\ OC_2H_5 \end{cases} \quad \text{et} \quad C\begin{cases} H \\ Cl \\ OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}$$

Le second en perdant HCl peut faire naître ces deux corps.

## Sodium.

J'ai encore essayé l'action du sodium lui même, mais même en chauffant dans un appareil à reflux jusqu'à forte ébullition du liquide, je n'ai pu recueillir que quelques bulles de gaz, qu'on pourrait attribuer à des traces d'humidité; il se forme en outre, comme dans les cas précédents, une quantité insignifiante d'un produit brun. Dans ces expériences j'ai rempli les appareils d'hydrogène sec pour exclure l'action de l'oxygène de l'air. Après une ébullition d'environ deux heures j'ai laissé refroidir l'appareil; le sodium non attaqué fut lavé à l'éther ordinaire sec. Après quelque fractionnement du liquide je retrouvai environ 10 gr. d'éther orthoformique sur 12 qui avaient été employés.

La formation d'un corps brun semble indiquer qu'il y a quelque action entre le sodium ou son alcoolate et l'éther orthoformique, mais cette action n'est pas celle de l'équation de M. Bassett, puisqu'elle se passe sans aucun dégagement de gaz.

## Acide azotique.

L'action de l'acide azotique sur l'éther orthoformique a été examinée déjà par M. Arnhold [1]), qui l'a représentée par l'équation suivante.

$$CH(OC_2H_5)_3 + 3\,NO_3H = 3\,C_2H_5O.NO_2 + CH_2O_2 + H_2O.$$

---

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. **240**, 196.

Dans cette équation cependant il n'est pas tenu compte de la coloration en vert de l'acide, qu'a observée M. Arnhold; en outre il n'indique pas s'il a vérifié la formation de l'acide formique. Je ne croyais pas superflu de vérifier l'équation du moins qualitativement, et j'ai pu aisément constater qu'il se forme une grande quantité d'acide formique. J'ai fait cesser l'action de l'acide azotique, dès que la solution commençait à se colorer en jaune, en y ajoutant de la glace. En distillant, après dessiccation, le liquide qui s'était séparé, j'ai obtenu l'azotate d'éthyle et quelques gouttes, bouillant à une température beaucoup plus basse et plus legères que l'eau. Après saponification par la potasse celles-ci fournirent de l'acide formique, de sorte que très probablement elles se composaient principalement d'éther formique ordinaire.

Ce résultat semble indiquer que l'éther orthoformique n'est pas nitré, car alors on pourrait s'attendre à trouver de l'azotite d'éthyle et de l'éther carbonique, si le dérivé nitré s'était décomposé, et je n'ai pu trouver aucune trace de ces corps. L'acide azotique a donc réagi sur l'éther orthoformique de la même façon que le font les acides forts sur les éthers ordinaires, et son action s'accorde avec les résultats obtenus par le sodium et l'alcoolate, qui eux aussi n'ont aucune action sur les éthers.

Je veux remarquer enfin que dans l'action de l'acide azotique sur l'éther orthoformique, il s'est produit, comme dans beaucoup d'autres cas, des traces d'un corps formant des sels de potassium et de sodium rouges, solubles dans l'eau.

Leide, Décembre 1889.

# EXTRAITS.

## Sur la détermination du poids spécifique des sels solubles dans l'eau,

PAR M. J. W. RETGERS [1]).

### II.

Dans un mémoire antérieur [2]) l'auteur a décrit une méthode pour déterminer le poids spécifique des sels solubles dans l'eau avec une exactitude allant jusqu' à la troisième décimale. Cette méthode consistait dans la détermination de la densité d'une liqueur, composée d'iodure de méthylene et de benzine ou de xylène, tenant en suspension les matières soumises à l'examen.

Par malheur l'emploi de cette méthode est limité par la circonstance que la densité de l'iodure de méthylène est de 3.3, de sorte que toutes les substances, ayant un poids spécifique surpassant ce chiffre, ne peuvent pas être examinées par la méthode décrite.

M. Retgers a tâché de remédier à cet inconvénient en entourant la matière ayant une densité supérieure à 3.3

1) Zeitschrift für physikalische Chemie III, 188. (1889).

2) Voyez: ce Recueil T. VIII p. 340 et suiv.

d'une autre substance plus légère comme la cire, et de faire la détermination dans un liquide qui ne dissout pas l'enveloppe, comme par exemple la liqueur de THOULET. Il se convainquit cependant que cette méthode a plusieurs défauts qui défendent son emploi dans les cas où l'on veut atteindre une exactitude suffisante. Il en est de même de la méthode de M. STRENG qui a substitué à l'emploi de la cire celui d'un tube en verre contenant la matière à examiner et muni à son bout inférieur fermé de trois fils en platine afin d'assurer la position verticale du flotteur au milieu de la liqueur ambiante [1]).

C'est pourquoi M. RETGERS s'est décidé enfin à se servir de petites pinces en verre soufflées à la lampe, ayant à peu près la forme d'un fer de cheval et destinées à tenir les cristaux d'une limpidité suffisante. Il va sans dire qu'il faut avoir un assez grand assortiment de ces petits instruments à sa disposition. Les plus légers dont se servit l'auteur, avaient un poids de 5—10 milligrammes, les plus grands pesaient environ 200—220 miligrammes.

Le poids spécifique $\sigma$ du sel pesant se calcule au moyen de la formule.

$$\sigma = \frac{S}{1 - \frac{p}{p'}\left(\frac{S}{s} - 1\right)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

dans laquelle s signifie le p. s. du flotteur et S celui du flotteur et du sel combinés, enfin p et p' les poids absolus du flotteur et du sel.

Dans le mémoire cité l'auteur discute, quelle sera l'influence des diverses fautes qu'on pourrait commettre dans la détermination des élements paraissant dans la formule (1). Cela nous mènerait trop loin de le suivre dans le développement de cette discussion; qu'il suffise d'en communiquer

---

1) Suivant les expériences de M. RETGERS la détermination du p. s. de petites quantités de matière au moyen de très petits picnomètres n'est pas recommandable.

les résultats. Pour atteindre une exactitude aussi grande que possible il est désirable:

1°. d'employer des fragments de cristaux aussi grands que possible,

2°. de réduire autant que possible le poids de la pince servant de flotteur et de tâcher d'atteindre un p. s. des deux corps combinés s'approchant sensiblement de 3.3, de sorte que le système total reste à peu près suspendu dans de l'iodure de méthylène ne contenant que très peu de benzine ou de xylène.

Du reste il va sans dire qu'on doit mettre le plus grand soin à peser aussi exactement que possible le flotteur et le sel.

Quant à la première condition, M. Retgers donne un moyen simple pour obtenir des morceaux limpides des sels à examiner. Il consiste à transporter dans l'eau des cristaux ou des fragments de cristaux qui, bien que limpides pour la plus grande partie, présentent par ci par là des taches contenant de l'eau-mère ou de l'air enclavés. Ces taches sont bien vite attaquées par l'eau en comparaison avec les parties limpides et il est facile de se procurer ainsi après quelque temps des fragments ne présentant aucun défaut. On peut observer au moyen du microscope la solution contenue dans un cristallisoir plat et on parvient en général à se procurer des morceaux homogènes de plusieurs sels pesant 100 à 200 milligrammes.

Cependant sous ce rapport les sels offrent quelquefois des particularités et des différences remarquables.

Quelques uns, comme l'azotate argentique, l'azotate plombique et le bromure barytique ($BaBr_2 + 2\,H_2O$) peuvent être obtenus en morceaux ou en cristaux entiers, pesant 100 milligr. ou plus et permettant une détermination du p. s. exacte à quelques unités de la 3me décimale près. D'autres sels, comme le sulfate thalleux et le chlorate argentique ne forment que de petits cristaux. Il est assez difficile de s'en procurer au poids de 20—30 milligrammes; les cristaux de

sulfate thalleux purs atteignent à peine un poids de 10 milligr.; la plupart des cristaux sont troubles.

Des sels pesants comme le chlorure plombique et l'azotate mercureux qui ne cristallisent qu'en aiguilles assez déliées et troubles, ou, comme l'iodure cadmique en minces écailles ne se prêtent pas à une détermination tant soit peu précise du p. s. L'exactitude ne va même pas jusqu' à la première décimale.

De tout ce qui a été dit on conclura sans peine que dans les recherches de ce geure on a le plus grand intérêt à se procurer des morceaux limpides aussi volumineux que possible et de se servir à ce sujet des moyens indiqués par ci par là et trouvés par hasard, pour produire une belle cristallisation des sels à examiner.

Il est notoire, par exemple, que le nitrate plombique se dépose presque toujours sous forme de cristaux troubles d'une solution aqueuse pure, tandis qu' au contraire l'addition d'un peu d'acide azotique mène à l'obtention d'octaèdres assez volumineux et purs. Il en est de même des azotates sodique et barytique.

Le chlorure ammonique cristallise en de beaux gros cristaux d'une solution de chromate ammonique contenant de l'acide chlorhydrique en excès; le sulfate argentique cristallise beaucoup mieux d'une solution chaude contenant du nitre que d'une solution pure froide etc.

A la fin de son mémoire M. Retgers communique encore les résultats de ses recherches sur le p. s. de quelques sels suivant la méthode indiquée.

Azotate plombique. $PbAz_2O_6$ . t = 22°—24°. P.S. = = 4.259, 4.533, 4.532; en moyenne 4.531 ± 0.001 ou 0.002. Les chiffres publiés jusqu'ici sont 4.472 (Joule et Playfair), 4.581 (Filhol), 4.509 (Schröder), 4.235 (Buignet).

Bromure barytique. $BaBr_2 + 2\,H_2O$ . t = 20°—23°. P.S. = 3.828, 3.833, 3.821. En moyenne 3.827 ± quelques unités de la 3me décimale. M. Schiff trouva 3.69., M Clarke 3.674.

Azotate argentique. $AgAzO_3$. Cristallisé en tables assez grosses d'une solution contenant un peu d'acide azotique et d'iodure argentique. t = 18°—22°. P.S. = 4.337, 4.344, 4.350, 4.358, 4.349, 4.356, 4.348; en moyenne 4.352. Les chiffres donnés jusqu'ici sont 4.328 (SCHRÖDER) et 4.355 (KARSTEN). La deuxième décimale est sûre.

Chlorate Argentique. $AgClO_3$. t = 22°—23°. P.S. = = 4.408, 4.413. 4.382; en moyenne 4.401. La deuxième décimale n'est pas même assurée. Dans la littérature on trouve pour le p. s. le chiffre 4.43 de M. SCHRÖDER.

---

## Sur la relation entre l'affinité exprimée en mesure absolue et les grandeurs d'affinité suivant M. Ostwald.

PAR M. J. H. VAN 't HOFF.[1])

---

M. OSTWALD a donné des chiffres exprimant la grandeur de l'affinité de plusieurs corps. Ces valeurs, constantes pour chaque acide, se déduisent de la formule

$$k = \frac{m^2}{(1-m)\,v}$$

où m signifie la fraction de l'acide décomposée en iones et v le volume (en litres) du liquide tenant en solution une molécule de la substance exprimée en grammes.

Pour l'acide acétique par exemple, quand v = 1000, m = 0.125, c'est à dire que dans cette solution étendue $12^1/_2$ p.c. de l'acide sont dissociés dans les iones; on trouve pour k la valeur 0.000018.

Quand on considère comme mesure de l'affinité le travail

---

1) Zeitschrift für physikalische Chemie III, p. 608.

produit pas une réaction quelconque, on déduit sans peine des chiffres de M. OSTWALD l'affinité qui donne lieu à la combinaison des iones dans la formation de l'acide. Ce travail dépend évidemment de la concentration.

M. VAN 'T HOFF a fait le calcul de l'affinité pour une concentration normale d'après la formule

$$A = 2\,T\,l.\,\frac{1}{k}$$

dans laquelle T signifie la température absolue, à laquelle la grandeur d'affinité k fut déterminée; A signifie le travail exprimé en calories, produit par la formation d'une molécule d'acide par la combinaison des iones et dans une solution normale, c'est à dire pour le cas où la quantité nommée d'acide est dispersée avant et après la réaction dans un mètre cube de liquide. La démonstration de l'existence de la relation mentionnée a déjà été donnée antérieurement par M. VAN 'T HOFF [1]).

Nous nous bornons à communiquer ici les valeurs de A que l'auteur a déduites des valeurs de k donneés par M. OSTWALD:

| | 100 k. | A |
|---|---|---|
| Acide formique | 0.0214 | 2520 |
| „ acétique | 0.0018 | 3260 |
| „ propionique | 0.00134 | 3340 |
| „ α oxypropionique | 0.0138 | 2650 |
| „ β oxypropionique | 0.00311 | 3090 |
| „ glycérique | 0.0228 | 2500 |
| „ benzoïque | 0.006 | 2900 |
| „ oxybenzoïque OH 2 | 0.102 | 2050 |
| „ „ „ 3 | 0.0087 | 2790 |
| „ „ „ 4 | 0.00286 | 3120 |
| „ dioxybenzoïque OH 2.3 | 0.114 | 2020 |
| „ „ 2.4 | 0.0515 | 2250 |
| „ „ 2.5 | 0.108 | 2040 |

1) Kongl. Svenska Akademiens Handl. 1886, p. 50.

| | | 100 K. | A |
|---|---|---|---|
| Acide dioxybenzoïque | 2.6 . . . . | 5 | 898 |
| „ „ | 3.4 . . . . | 0.0033 | 3070 |
| „ „ | 3.5 . . . . | 0.0091 | 2770 |
| „ trioxybenzoïque OH | 3.4.5 . . . | 0.004 | 3000 |
| „ „ | 2.3.4 . . . | 0.55 | 1550 |
| „ „ | 2.4.6 . . . | 2.1 | 1150 |
| „ trichloracétique . . . . . | | 121 | —60 |
| „ picolique . . . . . | | 0.0003 | 3790 |

Quant à la valeur négative qu'on observe dans l'acide trichloracétique, il est nécessaire de remarquer que les valeurs calculées pour la grandeur d'affinité sont égales à 0 pour les acides qui sont decomposés pour la moitié dans une solution 2 × normale; dans un liquide de cette nature il y a équilibre à une concentration normale entre les iones et les molécules intactes de l'acide et par conséquent le travail = 0. Les valeurs négatives trouvées pour A se rapportent donc aux acides qui sont décomposés pour plus que la moitié dans une solution 2 × normale et où par conséquent à une concentration normale l'afflnité tend à provoquer la décomposition en iones et nullement la formation d'acide.

A. C. O.

# TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

## A.

Pages.

ARONSTEIN (L.) et HOLLEMAN (A. F.). Transformation directe des dérivés de l'acétylène dans ceux de l'éthylène par addition d'hydrogène . . . . . 345

## D.

DORP (W. A. VAN). Voyez: S. HOOGEWERFF et W. A. VAN DORP.

## E.

ENKLAAR (J. E.). Sur la présence de l'ammoniaque et de l'acide nitreux dans les eaux potables . . . . . 327

EYKMAN (J. F.). Sur la loi de Raoult concernant l'abaissement du point de congélation. . . . . 333

—— Sur la déduction de la chaleur latente de fusion de la dépression du point de congélation. . . . . 335

## F.

FRANCHIMONT (A P. N.). L'influence de certains groupes d'atomes sur l'action de l'acide azotique avec les corps organiques 307

—— et KLOBBIE (E. A.). Contributions à la connaissance de l'action de l'acide azotique sur les corps organiques. . . 283

## G.

GUNNING (J. W.). Amélioration de la méthode Kjeldahl pour le dosage de l'azote . . . . . 254

—— Sur le dosage de la raffinose . . . . . 350

## H.

Pages.

HOFF (J. H. VAN 'T). La pression osmotique. . . . . 322
—— Sur la relation entre l'affinité exprimée en mesure absolue et les grandeurs d'affinité suivant M. OSTWALD. . . . . 395
—— et REICHER (L. Th.). Sur le point de transition dans la double décomposition . . . . . 343
HOLLEMAN (A. F.). Voyez: ARONSTEIN (L.) et HOLLEMAN (A. F.).
HOOGEWERFF (S.) et DORP (W. A. VAN). Sur l'action de l'hypobromite de potassium sur les amides . . . . . 163
HULLEMAN (T.). Détails contribuant à la connaissance de l'éther orthoformique . . . . . 387

## K.

KLOBBIE (E. A.). Voyez: FRANCHIMONT (A. P. N.) et KLOBBIE (E. A.).
KOLF (A. P. VAN DER) et LEENT (F. H. VAN). Sur l'éther éthylique et sur l'amide de l'acide cinchoninique . . . . . 217

## L.

LEENT (F. H. VAN). Voyez: KOLF (A. P. VAN DER) et LEENT (F. H. VAN).

## M.

MULDER (E.). Le tartrate d'éthyle envers l'éthylate de sodium et de potassium . . . . . 361

## O.

OUDEMANS (A. C. Jr.). Contribution à la connaissance de la cupréine. . . . . 147

## P.

PLUGGE (P. C.). Sur la présence de l'andromédotoxine dans les plantes appartenant à la famille des Ericacées . . . 348

## R.

REICHER (L. Th.). Sur la connexion entre la pression osmotique, l'abaissement du point de congélation et la conductibilité électriqne . . . . . 331
—— Voyez: HOFF (J. H. VAN 'T) et REICHER (L. Th ).
RETGERS (J. W.). Sur la détermination de la densité des sels solubles dans l'eau . . . . . 340

Pages.

RETGERS (J. W.). Sur la détermination du poids spécifique des sels solubles dans l'eau . . . . . 391
ROMBURGH (P. VAN). Synthèse de la trinitrophénylméthylnitramine 215
—— Sur la substitution des groupes alkyl, dans les alkylanilines dinitrées, par l'hydrogène au moyen de l'anhydride chromique . . . . . 248
—— Sur une tétranitrophénylméthylnitramine et sa transformation en dérivés de la métaphénylène-diamine . . . . 273
ROOZEBOOM (H. W. BAKHUIS). Etude expérimentale et théorique sur les conditions de l'équilibre entre les combinaisons solides et liquides de l'eau avec des sels, particulièrement avec le chlorure de calcium . . . . . 1

V.

VOSMAER (A.). Préparation facile du chlorure chromique . . 344
VRIES (H. DE). Détermination du poids moléculaire de la raffinose par la méthode plasmolytique . . . . . 326
—— Coefficients isotoniques de quelques sels . . . . . 328

W.

WEFERS BETTINK (H.). Sur l'ophioxyline . . . . . 319

Z.

ZANDE (K. H. M. VAN DER). Sur la diisopropylamine et sa préparation . . . . . 202
—— Contribution à la connaissance des dialkyl-urées non-symétriques . . . . . 222

# TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

## A.

**Acétaldéhyde.** Action sur les dialkylurées non symétriques. K. H. M. van der Zande. p. 236—238.

**Acétate potassique.** Somme d'iones et de molécules non dissociées dans les solutions étendues. H. de Vries. p. 330.

**Acétylène.** Transformation directe des dérivés de l'acétylène en ceux de l'éthylène par addition d'hydrogène. L. Aronstein et A. F. Holleman. p. 345.

**Acétylpipéridine.** Action de l'acide azotique sur ce corps. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 299—300.

**Acétyluréthane méthylique.** Préparation par l'action du chlorure d'acétyle sur l'uréthane méthylique. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 292. Action de l'acide azotique. *iid.* p. 292.

**Acide acétique.** Chaleur latente de fusion. J. F. Eijkman. p. 340.

——————— Affinité en mesure absolue. J. H. van 't Hoff. p. 396.

**Acide acétylène-dicarbonique.** Transformation en acide succinique. L. Aronstein et A. F. Holleman. p. 347.

**Acide azotique.** Contribution à la connaissance de l'action de l'acide azotique sur les corps organiques. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 283—307. (Nitromalonates méthylique et éthylique. p. 283—285. Isosuccinate méthylique. p. 285—288. Alkylamides. p. 288—289. Methylhydantoïne. p. 289—290. Isodinitroglycolurile. p. 290—291. Acétyle- et butyryle-uréthane méthyliques. p. 292—293. Carboxyméthyluréthane méthylique. p. 294—295. Méthylnitramine. p. 295—297. Dialkyluréthanes. p. 298—299. Dérivés de la pipéridine. 299—303. Éthers alkyloxamiques. p. 313—306).

——————— L'influence de certains groupes d'atomes sur l'action de de l'acide azotique avec les corps organiques. A. P. N. Franchimont. p. 307—308.

**Acide benzoïque.** Affinité en mesure absolue. J. H. van 't Hoff. p. 396.
——————— Bromamide de l'acide benzoïque. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 188—190.
**Acide cinchoninique.** Sur l'éther éthylique et sur l'amide de l'acide cinchoninique. A. P. van der Kolf et F. H. van Leent. p. 217—221.
**Acide cinnamique.** Formation par addition d'hydrogène à l'acide phénylpropiolique. L. Aronstein et A. F. Holleman. p. 345—346.
**Acide crotonique.** Formation par l'addition d'hydrogène à l'acide tétrolique. L. Aronstein et A. F. Holleman. p. 346—347.
**Acide formique.** Chaleur latente de fusion. J. F. Eijkman. p. 340.
——————— Affinité en mesure absolue. J. H. van 't Hoff. p. 396.
**Acide glycérique.** Affinité en mesure absolue. J. H. van 't Hoff. p. 396.
**Acide laurique.** Dépression moléculaire du point de congélation. J. F. Eijkman. p. 336—339.
——————— Chaleur latente de fusion. *id.* p. 340.
**Acide malique.** Somme d'ions et de molécules non dissociées dans les solutions étendues. H. de Vries. p. 330.
**Acide métanitrobenzoïque (Bromamide de l').** S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 193—196.
**Acide métaphényldisulfonique (Tétrabromdiamide de l').** S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. 177—183.
**Acide myristique.** Chaleur latente de fusion. J. F. Eijkman. p. 340.
**Acide nitreux.** Sur la présence de l'ammoniaque et de l'acide nitreux dans les eaux potables. J. E. Enklaar. p. 327—328.
**Acide orthonitrobenzoïque (Bromamide de l').** S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 191—193.
**Acide palmitique.** Dépression moléculaire du point de congélation. J. F. Eijkman. p. 337—339.
——————— Chaleur latente de fusion. *id.* p. 340.
**Acide paranitrobenzoïque (Bromamide de l').** S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 197—199.
**Acide phénylpropiolique.** Transformation en acide cinnamique. L. Aronstein et A. F. Holleman. p. 345—346.
**Acide picolique.** Affinité en mesure absolue. J. H. van 't Hoff. p. 397.
**Acide propionique.** Affinité en mesure absolue. J. H. van 't Hoff p. 396.
**Acide quinoléine-orthosulfonique (Monobromamide de l').** S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 184—188.
**Acide succinique.** Formation par addition d'hydrogène à l'acide acétylène-dicarbonique. L. Aronstein et A. F. Holleman. p. 347.
**Acide tartrique.** Somme d'ions et de molécules non dissociées dans les solutions étendues. H. de Vries. p. 330.
**Acide tétrolique.** Transformation en acide crotonique. L. Aronstein et A. F. Holleman. p. 346—347.

**Acide trichloracétique.** Affinité en mesure absolue. J. H. van 't Hoff. p. 396.

**Acides dioxybenzoïques.** Affinité en mesure absolue. J. H. van 't Hoff. p. 397.

**Acides oxybenzoïques.** Affinité en mesure absolue. J. H. van 't Hoff. p. 396.

**Acides oxypropioniques.** Affinité en mesure absolue. J. H. van 't Hoff. p. 396.

**Acides trioxybenzoïques.** Affinité en mesure absolue. J. H. van 't Hoff. p. 397.

**Affinité.** Sur la relation entre l'affinité exprimée en mesure absolue et les grandeurs d'affinité de M. Ostwald. J. H. van 't Hoff. p. 395—397.

**Alkylamides.** Action de l'acide azotique sur ces corps. A. P. N. Franchimont. p. 288—289.

**Amide de l'acide chinchoninique.** Voyez: *Acide cinchoninique.*

**Amides.** Action de l'hypobromite potassique sur les amides. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 173—201. Voyez aussi: *Hypobromite potassique.*

**Ammoniaque.** Sur la présence de l'ammoniaque et de l'acide nitreux dans les eaux potables. J. E. Enklaar. p. 327—328.

**Andromédotoxine.** Sur la présence de l'andromédotoxine dans les plantes appartenant à la famille des Ericacées. P. C. Plugge. p. 348—350.

**Anhydride acétique.** Action sur les dialkylurées non symétriques. K. H. M. van der Zande. p. 233—235.

**Anhydride de l'acide $\gamma$ amidovalérianique.** Action de l'acide azotique sur ce corps. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 288.

**Anhydride de l'acide $\delta$ amidovalérianique.** Action de l'acide azotique sur ce corps. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 288.

**Arctostaphylus officinalis.** Absence de l'andromédotoxine dans cette plante. P. C. Plugge. p. 349.

**Azotate argentique.** Densité. J. W. Retgers. p. 395.

**Azotate calcique.** Coefficient isotonique. H. de Vries. p. 329.

——————— Somme d'iones et de molécules non dissociées dans les solutions étendues. L. Th. Reicher. p. 332.

**Azotate de pipéridine.** Action de l'acide azotique. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 299.

**Azotate potassique.** Somme d'iones et de molécules non dissociées dans les solutions étendues. H. de Vries. p. 330.

——————— Densité. J. W. Retgers. p. 342.

**Azotate plombique.** Densité. J. W. Retgers. p. 394.

**Azotate sodique.** Somme d'iones et de molécules non dissociées dans les solutions étendues. H. de Vries. p. 330.

——————— Densité. J. W. Retgers. p. 342.

**Azote (Dosage de l').** Amélioration de la méthode Kjeldahl pour le dosage de l'azote. J. W. Gunning. p. 254—256.

**Azotite diisopropylammonique.** K. H. M. van der Zande. p. 205—211. Voyez aussi: *Diisopropylamine.*

B.

**Benzine.** Chaleur latente de fusion. J. T. Eijkman. p. 340.

**Bromamide de l'acide benzoïque.** S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 188—191.

**Bromamide de l'acide métanitrobenzoïque.** S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 193—196.

**Bromamide de l'acide orthonitrobenzoïque.** S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 191—193.

**Bromamide de l'acide paranitrobenzoïque.** S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 197—199.

**Bromamides.** Voyez: *Hypobromite potassique.*

**Bromure barytique.** Densité. J. W. Retgers. p. 394.

**Bromure d'éthylène.** Voyez: *Éthylène bibromé.*

**Butyryluréthane méthylique.** Préparation par l'action du chlorure butyrique sur l'uréthane méthylique. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 293.

——————————— Action de l'acide azotique sur ce corps. *iid.* 293.

C.

**Carboxyéthyluréthane éthylique.** Préparation et action de l'acide azotique sur ce corps. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie p. 295.

**Carboxyméthyluréthane méthylique.** Préparation et action de l'acide azotique sur ce corps. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 294.

**Chaleur latente de fusion.** Sur la déduction de la chaleur latente de fusion de la dépression du point de congélation. J. F. Eijkman p. 335—340.

**Chimaphila umbellata.** Recherche de l'andromédotoxine dans cette plante P. C. Plugge p. 349.

**Chloral.** Action sur les dialkylurées non symétriques K. H. M. van der Zande. p. 238—241.

**Chlorate argentique.** Densité. J. W. Retgers. p. 395.

**Chlorure ammonique.** Coefficient isotonique. H. De Vries. p. 329.

——————————— Somme d'iones et de molécules non dissociées dans les solutions étendues. H. de Vries. p. 330. L. Th. Reicher. p. 332.

**Chlorure calcique.** Équilibre entre les combinaisons solides et liquides de l'eau avec le chlorure calcique. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 1—146. Voyez: *Équilibre.*

——————— Coefficient isotonique. H. de Vries. p. 329.

——————— Somme d'iones et de molécules non dissociées dans les solutions étendues H. de Vries. p. 330. L. Th. Reicher p. 333.

**Chlorure chromique.** Préparation facile A. Vosmaer. p. 344.

**Chlorure cuivrique.** Somme d'iones et de molécules non dissociées dans les solutions étendues. L. Th. Reicher. p. 332.

**Chlorure éthylique.** Emploi du chlorure éthylique comme réactif dans l'étude des produits obtenus par l'action des éthylates potassique et sodique sur le tartrate éthyliqe. E. Mulder. p. 364, 365, 366, 371, 372, 373, 374, 378, 380.

**Chlorure lithique.** Coefficient isotonique. H. de Vries. p. 329.

——————— Somme d'iones et de molécules non dissociées dans les solutions étendues. H. de Vries. p. 330. L. Th. Reicher. p, 332.

**Chlorure magnésique.** Coefficient isotonique. H. de Vries. p. 329.

——————— Somme d'iones et de molécules non dissociées dans les solutions étendues H. de Vries p. 330. L. Th. Reicher p. 332.

**Chlorure potassique.** Coefficient isotonique. H. de Vries. p. 329.

——————— Somme d'iones et de molécules non dissociées dans les solutions étendues: H. de Vries. p. 330.

——————— Décomposition par le sulfate sodique. Point de transition. J. H. van 't Hoff et L. Th. Reicher. p. 343.

——————— Densité. J. W. Retgers. p. 342.

**Chlorure sodique.** Somme d'iones et de molécules non dissociées dans les solutions étendues. H. de Vries. p. 330.

——————— Densité. J. W. Retgers. p. 342.

**Chlorure strontique.** Coefficient isotonique. H. de Vries. p. 329.

——————— Somme d'iones et de molécules non dissociées dans les solutions étendues. H. de Vries. p. 330. L. Th. Reicher. p. 332.

**Cinchoninate éthylique.** Voyez: *Acide cinchoninique.*

**Coefficients isotoniques** de quelques sels. H. de Vries. p. 328—330.

**Conductibilité électrique.** Sur la connexion entre la pression osmotique, l'abaissement du point de congélation et la conductibilité électrique. L. Th. Reicher. p. 331—333.

**Cupréine.** Contribution à la connaissance de la cupréine. A. C. Oudemans Jr., p. 147—173. (Cupréine. p. 147—153. *Sels de cupréine* p. 153—171. Chlorhydrate basique. p. 153—154. Chlorhydrate neutre. p. 154—156. Bromhydrate basique. p. 156—157. Bromhydrate neutre. p. 157—158. Iodhydrate basique. p. 158. Iodhydrate neutre. p. 158—159.

Azotate basique. p. 159—160. Azotate neutre. p. 160—162. Chlorate basique p. 162—163. Chlorate neutre p. 163. Perchlorate basique. p. 163—164, Perchlorate neutre. p. 164. Sulfate basique. p. 164—165. Sulfate neutre. p. 165—166. Sulfate acide. p. 167. Formiate basique. p. 167. Formiate neutre. p. 168. Acétate basique. p. 168. Acétate neutre. p. 168. Oxalate basique. p. 168—169. Oxalate neutre. p. 169. Tartrate basique. p. 169—170. Tartrate neutre. p. 170. Tartrate acide. p. 170—171. Chloroplatinate neutre. p. 171. Pouvoir rotatoire spécifique des sels de cupréine; remarques générales. p. 171—172.)

## D.

**Densité.** Sur la détermination de la densité des sels solubles dans l'eau. J. W. Retgers. p. 340. Voyez: *Poids spécifique.*

**Diacétyléthylènediamine.** Action de l'acide azotique sur ce corps. A. P. N. Franchimont et E A. Klobbie. p. 288.

**Dialkylurées non symétriques.** Contribution à la connaissance des dialkylurées non symétriques. K. H. M. van der Zande p. 212—228. (Préparation des dialkylurées non symétriques et de quelques-unes de leurs combinaisons avec les acides. p. 223—224. Diméthylurée. p. 224—225. Diéthylurée. p. 226—228. Dipropylurée. p. 228—230. Diisopropylurée. p. 230—233. Action de l'anhydride acétique sur les dialkylurées non symétriques. p. 233—235. Action de l'acétaldéhyde. p. 236—238. Action du chloral. p. 238—241. Action de l'oenanthol. p. 241—244. Conclusions. p. 244—248).

**Dialkyluréthanes.** Action de l'acide azotique sur ces corps. A· P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 298—299.

**Diéthylurée non symétrique.** K. H M. van der Zande, p. 226—228.

**Diisopropylamine.** Snr la diisopropylamine et sa préparation. K. H. M. van der Zande. p. 202—215. (Préparation de la diisopropylamine. p. 202—205 et 212—215. Azotite diisopropylammonique. p. 205—211. Diisopropylnitrosamine. p. 211—212. Conclusions. p. 212—214).

**Diisopropylnitrosamine.** K. H. M. van der Zande. p. 211—212. Voyez: *Diisopropylamine.*

**Diisopropylurée non symétrique.** K. H. M. van der Zande. p. 230—233.

**Diméthyloxamate éthylique.** Action de l'acide azotique sur ce corps. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 304.

**Diméthyloxamate méthylique.** Préparation. Action de l'acide azotique sur ce corps. A, P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 304.

**Diméthylurée non symétrique.** K. H. M, van der Zande. p. 224—225.

**Diméthyluréthane éthylique.** Action de l'acide azotique sur ce corps; formation de la monométhylnitrouréthane éthylique. A P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 298.

**Diméthyluréthane méthylique** Préparation par l'action du chloroformiate méthylique sur la diméthylamine. Action de l'acide azotique. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 299.

**Dinitrodiéthylaniline-α.** Oxydation par l'acide chromique. P. van Romburgh. p. 251—252.

**Dinitrodiméthylaniline-α.** Oxydation par l'acide chromique. P. van Romburgh. p. 249—251.

**Dinitrodipropylaniline-α.** Oxydation par l'acide chromique. P. van Romburgh. p. 252—254.

**Diphénylamine.** Dépression moléculaire du point de congélation J. F. Eijkman. p. 337—339.

——————— Chaleur latente de fusion. *id.* p. 340.

**Dipotassiumtartrate éthylique.** E. Mulder. p. 380.

**Dipropylurée non symétrique.** K. H. M. van der Zande. p. 228—230.

**Disodiumtartrate éthylique.** E. Mulder. p. 374—377. (Action du chlorure éthylique. *id.* p. 378. Action de l'iodure éthylique. *id.* p. 378. Action de l'éther. *id.* p. 379).

## E.

**Eau.** Chaleur latente de fusion. J. F. Eijkman. p. 340.

**Eaux potables.** Sur la présence de l'ammoniaque et de l'acide nitreux dans les eaux potables. J. E. Enklaar. p. 327—328.

**Équilibre.** Étude expérimentale et théorique sur les conditions de l'équilibre entre les combinaisons solides et liquides de l'eau avec des sels, particulièrement avec le chlorure de calcium. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 1—146. (Introduction. p. 1—3. Chapitre I. Les différents hydrates du chlorure de calcium et leurs solubilités. p. 3—27. Chapitre II. Remarques générales sur la solubilité des sels, l'état des sels dans les dissolutions saturées et le phénomène de la sursaturation. p. 28—39. Chapitre III. Tensions de différents systèmes, composés de $CaCl_2$ et de $H_2O$. p. 40—59. Chapitre IV. Revue générale des conditions d'équilibre des différents systèmes formés de $CaCl_2$ et de $H_2O$. Points quadruples. p. 59—80. Chapitre V. Relations thermodynamiques pour les tensions de vapeur des différents systèmes d'un sel et de l'eau. Application au cas de $CaCl_2$. Revue générale des autres sels. p. 81—118. Chapitre VI. Relations thermodynamiques pour les concentrations des dissolutions en équilibre avec un sel solide et la vapeur d'eau. Application au cas de $CaCl_2 . 6 H_2O$. Revue générale des autres sels. p. 119—141. Conclusions. p. 142—146.)

**Erica vulgaris.** Recherche de l'andromédotoxine dans cette plante. P. C. Plugge. p. 349—350.

**Éther éthylique de l'acide cinchoninique.** Voyez: *Acide cinchoninique.*

**Éther orthoformique.** Détails contribuant à la connaissance de l'éther orthoformique. T. Hulleman. p. 386—391. (Introduction. p. 386—387. Action de l'alcoolate sodique. p. 387—388. Action du sodium. p. 389. Action de l'acide azotique. p. 384—390).

**Éthers alkyloxamiques.** Action de l'acide azotique sur ces corps. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 303—306.

**Éthylate potassique.** Action sur le tartrate éthylique. E. Mulder. p. 361—385.

**Éthylate sodique.** Action sur le tartrate éthylique. E. Mulder. p. 361—385.

**Éthylène bibromé.** Chaleur latente de fusion. J. F. Eijkman. p. 340.

## F.

**Ferrocyanure potassique.** Coefficient isotonique. Somme d'iones et de molécules non dissociées dans les solutions étendues. H. de Vries. p. 329—330.

——————————— Conductibilité électrique. L. Th. Reicher. p. 332.

## G.

**Glycolurile.** Action de l'acide azotique. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 290—291.

## H.

**Hypobromite potassique.** Sur l'action de l'hypobromite de potassium sur les amides. 2me Mémoire. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 173—202. (Introduction. p. 173—177. Tétrabromdiamide de l'acide métaphényldisulfonique. p. 177—183. Monobromamide de l'acide quinoléine-orthosulfonique p. 184—188. Bromamide de l'acide benzoïque. p. 188—190. Bromamide de l'acide orthonitrobenzoïque. p. 191—193. Bromamide de l'acide métanitrobenzoïque. p. 193—196. Bromamide de l'acide paranitrobenzoïque. p. 197—199. Conclusion. p. 199—201).

## I.

**Isodinitroglycolurile.** Formation par l'action de l'acide azotique sur le glycolurile. A. P. N. Franchimont et E A. Klobbie p. 290—291.

**Isosuccinate méthylique.** Préparation. Propriétés. Action de l'acide azotique. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 285—288.

## K.

**Kalmia latifolia.** Présence de l'andromédotoxine dans cette plante. P. C. Plugge. p. 349.

**Kjeldahl (Méthode de) pour le dosage de l'azote.** Amélioration. J. W. Gunning. p. 254—255.

## L.

**Ledum palustre.** Absence de l'andromédotoxine dans cette plante. P. C. Plugge. p. 350.

**Loi de M. Raoult.** Voyez: *Point de congélation.*

## M.

**Malonate éthylique.** Action de l'acide azotique sur ce corps. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 283—285.

**Malonate méthylique.** Action de l'acide azotique sur ce corps. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 283—285.

**Métaphénylènediamine.** Transformation d'une tétranitrophénylméthylnitramine en dérivés de la métaphénylène-diamine. P. van Romburgh. p. 272—282.

**Méthylamine.** Action sur la tétranitrophénylméthylnitramine. P. van Romburgh. p. 272—282.

**Méthylhydantoïne.** Préparation et action de l'acide azotique sur ce corps. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. d. 289—290.

**Méthylnitramine.** A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 295—297. (Préparation. 295—296. Combinaison avec l'ammoniaque. p. 295. Sel potassique. p. 295. Action du chloroformiate éthylique sur ce corps. p. 297).

**Méthyluréthane méthylique.** Dérivé nitré. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 297—299.

**Monobromamide de l'acide quinoléine-orthosulfonique.** S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 184—191.

**Monométhylnitro-uréthane éthylique.** Formation par l'action de l'acide azotique sur la diméthyluréthane éthylique. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 298.

**Monométhylnitrouréthane méthylique.** Formation par l'action de l'acide azotique sur le diméthyluréthane méthylique. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 299.

**Monométhyloxamate méthylique.** Préparation et propriétés. Action de l'acide azotique sur ce corps. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 305—306.

**Monopotassiumtartrate éthylique.** E. Mulder. p. 379—381. (Transformation en tartrate de potassium-éthyle. p. 379—380. Action du chlorure éthylique. p. 380—381).

**Monosodiumtartrate éthylique.** E. Mulder. p. 366—373. (Transformation en tartrate de sodium-éthyle. p. 370—371. Action des chlorures éthylique et éthylique. p. 371—373).

## N.

**Napthaline.** Dépression du point de congélation. J. F. Eijkman. p. 334, 338, 339.

——— Chaleur latente de fusion. *id.* 340.

**Naphtylamine.** Dépression moléculaire du point de congélation. J. F. Eijkman. p. 338—339.

——— Chaleur latente de fusion. *id.* p. 340.

**Nitrobenzine.** Chaleur latente de fusion. J. F. Eijkman. p. 340.

**Nitrodéhydropipéryluréthane méthylique.** Formation par l'action de l'acide azotique sur la pipéryluréthane méthylique. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie p. 300—301.

**Nitroisosuccinate méthylique.** Formation par l'action de l'acide azotique sur l'isosuccinate méthylique. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 285—288.

**Nitromalonate éthylique.** Formation par l'action de l'acide azotique sur le malonate éthylique. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 283—285.

——— Combinaison avec l'ammoniaque. *iid.* p. 284—285.

**Nitromalonate méthylique.** Formation par l'action de l'acide azotique sur le malonate méthylique. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 283—285.

——— Combinaison avec l'ammoniaque *iid.* p. 284.

**Nitrométhylhydantoïne.** Formation par l'action de l'acide azotique sur la méthylhydantoïne. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 289—290.

**Nitropipéridine.** Formation probable par l'action de l'acide azotique sur l'acétylpipéridine. A. P. N. Franchimont. et E. A. Klobbie. p. 300.

——— Formation par l'action de l'acide azotique sur la pipérylurée *iid.* p. 302.

——— Action de l'acide azotique sur la nitropipéridine. *iid.* p. 303.

——— Propriétés. *iid,* p. 303.

**Nitropropionate méthylique.** Formation probable d'une combinaison de ce corps avec l'ammoniaque par l'action de cet alcali sur le produit de l'action de l'acide azotique sur l'isosuccinate méthylique. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 287.

## O.

**Oenanthol.** Action sur les dialkylurèes non symétriques. K. H. M. van der Zande. p. 241.

**Ophioxyline.** Sur l'ophioxyline. H. Wefers Bettink. p. 319—322.

**Orthoformiate éthylique.** Voyez: Éther Orthoformique.

**Osmotique (Pression).** Voyez: *Pression.*

**Oxalate potassique.** Somme d'iones et de molécules non dissociées dans les solutions étendues. H. de Vries p. 330.

**Oxychlorures de tungstène.** Préparation facile des composés $WOCl_4$ et $WO_2Cl_2$. A. Vosmaer p. 345.

**Oxydendron arboreum.** Absence de l'andromédotoxine dans cette plante. P. C Plugge. p. 349.

**Oxyméthylpyrrolidine.** Action de l'acide azotique sur ce corps. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 288.

**Oxypipéridine.** Action de l'acide azotique sur ce corps. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 288.

## P.

**Phénol.** Dépression moléculaire du pont de congélation J. F. Eykman. p. 328—338.

——— Chaleur latente de fusion. *id.* p. 340.

**Phénylacétylène.** Transformation en styrolène. L. Aronstein et A. P. Holleman. p. 348.

**Pipéridine.** Action de l'acide azotique sur les dérivés de la pipéridine. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 299—303.

**Pipérylurée.** Action de l'acide azotique sur ce corps. Formation de la nitropéridine. Propriétés de ce composé. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p 300—302.

**Pipéryluréthane méthylique.** Action de l'acide azotique sur ce corps. Formation de la nitrodéhydropipéryluréthane méthylique. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 300—301.

**Poids spécifique.** (Voyez: *Densité*). Sur la détermination du poids spécifique des sels solubles dans l'eau. J. W. Retgers. p. 391—395.

**Point de congélation.** Sur la connéxion entre la pressoin osmotique, l'abaissement du point de congélation et la conductibilité électrique. L. Th. Reicher. p. 331—332.

——— Sur la loi de M. Raoult concernant l'abaissement du point de congélation. J. F. Eijkman. p. 333—335.

**Point de transition.** Sur le point de transition dans la double décomposition. J. H. van 't Hoff et L. Th. Reicher. p. 343—344

**Pression osmotique.** La pression osmotique J. H. van 't Hoff. p. 322—326.

**Pression osmotique.** Connexion entre la pression osmotique, l'abaissement du point de congélation et la conductibilité électrique. L. Th. Reicher. p. 331—333.

R.

**Raffinose.** Détermination du poids moléculaire de la raffinose par la méthode plasmolytique. H de Vries. p. 326—327.

——— Sur le dosage de la raffinose. J. W. Gunning. p. 353—360.

**Rhododendron maximum.** Présence de l'andromédotoxine dans cette plante. P. C. Plugge. p. 349—350.

S.

**Solubilité.** Sur les brusques changements dans la solubilité des sels, occasionnés par la formation de deux couches liquides. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 257—272.

**Styrolène.** Formation par addition d'hydrogène au phénylacétylène. L. Aronstein et A. F. Holleman. p. 348.

**Substitution.** Sur la substitution des groupes alkyl dans les alkylanilines dinitrées au moyen de l'acide chromique. Première partie. P. van Romburgh p. 248—253. (Introduction. p. 248—249. Oxydation de la dinitrodiméthylaniline. p. 249—251. Oxydation de la dinitrodiéthylaniline α. p. p. 251—252. Oxydation de la dinitropropylaniline α. p. p. 252—254.

**Sulfate aluminico-potassique.** Densité. J. W. Retgers. p. 342.

**Sulfate aluminico-thalleux.** Densité. J. W. Retgers. p. 342.

**Sulfate ammonique.** Densité. J. W. Retgers. p. 342.

**Sulfate cuivrique.** Densité. J. W. Retgers. p. 342.

**Sulfate ferreux.** Densité. J. W. Retgers. p. 342.

**Sulfate magnésique.** Coefficient isotonique. H. de Vries. p. 329.

——— Somme d'iones et de molécules non dissociées dans les solutions étendues. H. de Vries. p. 329—330.

——— Densité. J. W. Retgers. p. 342.

**Sulfate potassique.** Somme d'iones et de molécules non dissociées dans les solutions étendues. H. de Vries. p. 330.

——— Densité. J. W. Retgers. p. 342.

**Sulfate sodique.** Décomposition par le chlorure potassique; point de transition. J. H. van 't Hoff et L. Th. Reicher. p. 343.

T.

**Tartrate de potassium-éthyle.** Formation. E. Mulder. p. 379—380.

**Tartrate de sodium-éthyle.** Formation. Action sur le chlorure éthylique et l'iodure éthylique. E. Mulder. p. 371—373.

**Tartrate éthylique.** Le tartrate d'éthyle envers l'éthylate de sodium et

de potassium. E. Mulder. p. 361—385. (Introduction. p. 361—364. Le chlorure d'éthyle comme moyen d'accuser la formation ou non d'une combinaison sodique et potassique par l'éthylate de soude et de potasse. p. 364—365. Le chlorure d'éthyle comme moyen de démontrer la formation de mono-sodiumtartrate d'éthyle. p. 365—366. Mono-sodiumtartrate d'éthyle p. 366—370. Sur la transformation du mono-sodiumtartrate d'éthyle en tartrate de sodium-éthyle p. 370—371. Le mono-sodiumtartrate d'éthyle privé d'alcool envers le chlorure d'éthyle. p. 361—372. Le mono-sodiumtartrate d'éthyle, privé d'alcool, envers l'iodure d'éthyle. p. 372. Le tartrate de sodium-éthyle envers le chlorure et l'iodure d'éthyle en chauffant p. 373. Le chlorure d'éthyle comme moyen de démontrer. la formation de di-sodiumtartrate d'éthyle. p. 374. Di-sodiumtartrate d'éthyle. p. 374—377. Le tartrate d'éthyle avec 3 ($C_2H_5ONa$) sur 1 mol. p. 378. Le chlorure d'éthyle envers le di-sodiumtartrate d'éthyle en solution alcoolique. p. 378. Le chlorure d'éthyle envers le di-sodiumtartrate d'éthyle privé d'alcool. p. 378. L'iodure d'éthyle envers le di-sodiumtartrate d'éthyle privé d'alcool. p. 378. Le di-sodiumtartrate d'éthyle privé d'alcool envers l'éther. p. 379. Mono-potassiumtartrate d'éthyle. p. 379. Transformation du mono-potassiumtartrate d'éthyle en tartrate de potassiuméthyle. p. 380. Le chlorure d'éthyle comme moyen d'accuser la formation de mono-potassiumtartrate d'éthyle. p. 380. Di-potassiumtartrate d'éthyle. p. 380. Le chlorure d'éthyle comme moyen de démontrer la formation du di-potassiumtartrate d'éthyle. p. 380. Le mono-potassiumtartrate d'éthyle en solution alcoolique envers le chlorure d'éthyle en chauffant. p. 380—381. Résumé. p. 382—385.

**Tétrabromdiamide de l'acide métaphényldisulfonique.** S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 177—183.

**Tétranitrophénylnitramine.** Sur une tétranitrophénylméthylnitramine et sa transformation en dérivés de la méta-phénylènediamine. P. van Romburgh. p. 273—283 (Introduction. p. 273—274. Action de l'acide azotique fumant sur les trinitrodiméthylanilines. p. 274—475. Action de l'eau bouillante sur la tétranitrophénylméthylnitramine. p. 275—276. Action d'une lessive bouillante de potasse sur le trinitrométhylnitramidophénol. p. 277. Action des alcools méthylique et éthylique sur la tétranitrophénylméthylnitramine. p. 277—279. Action de la méthylamine sur la tétranitrophénylméthylnitramine. p. 279—281. Conclusions. p. 281—282).

**p. Toluidine.** Dépression moléculaire du point de congélation. J. F. Eijkman. p. 337—339.

——— Chaleur latente de fusion. *id.* p. 340.

**Trinitrodiméthylanilines.** Action de l'acide azotique fumant. P. van Romburgh. p. 274—275.

**Trinitrodiméthylphénylènediamine.** Formation par l'action de la méthylamine sur la tétranitrophénylméthylnitramine. P. van Romburgh. p. 280—211.

**Trinitrométhylamidométhylnitramidobenzine.** Formation par l'action de la méthylamine sur la tétranitrophénylméthylnitramine P. van Romburgh. p. 279—280.

**Trinitrométhylnitramidophénol.** Formation par l'action de l'eau bouillante sur la tétranitrophénylméthylnitramine. P. van Romburgh. p. 275—276.

——————————— Action d'une lessive bouillante de potasse sur ce corps. *id.* p. 277.

——————————— Formation des éthers de ce corps par l'action des alcools méthylique et éthylique sur la tétranitrophénylméthylnitramine *id.* p. 277—279.

**Trinitrophénylméthylnitramine.** Synthèse de la trinitrophénylméthylnitramine. P. van Romburgh p. 218—216.

## U.

**Urée.** Coefficient isotonique. H. de Vries. p. 329.

**Uréthane méthylique.** Action du chlorure d'acétyle, du chlorure de butyryle et de l'acide azotique sur ce corps. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 292—293.